



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

***“Síntesis, estudio conformacional y estructural
de ésteres, tioésteres y disulfuros
halogenados”***

Tesista: Lic. Vanina M. Cayón

Director: Prof. Dr. Carlos O. Della Védova

Codirector: Prof. Dr. Mauricio F. Erben

Año: 2019



Fotografía: Noelia Borean

El presente trabajo, realizado en el Centro de Química Inorgánica CEQUINOR (CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova y la codirección del Dr. Mauricio Federico Erben, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

*“A veces pasa, y eso es bueno, se rompe la monotonía de la existencia,
parecía que habíamos llegado al final del camino y resulta que era sólo una curva
abierta a otro paisaje y a nuevas curiosidades”*

José Saramago.-

*A la memoria de mis abuelos, Chito y Andrés
Mis estrellas en el cielo.*

AGRADECIMIENTOS

*“Las palabras no alcanzan
cuando lo que hay que decir desborda el alma”*

Julio Cortázar.-

Sólo un par de hojas no alcanzarán para describir mi profundo agradecimiento a quienes han colaborado y han hecho posible este manuscrito. Aun así, el comienzo de ésta historia será expresando mi gratitud.

Quiero agradecer en primer lugar a mi país, a la República Argentina, por la posibilidad de realizar una carrera de posgrado accediendo al beneficio de la Educación Superior Pública y Gratuita.

Agradecer a la Universidad Nacional de La Plata, a la Facultad de Ciencias Exactas, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino” (CEQUINOR) y a la Universidad de Bielefeld (Alemania), por el financiamiento de este trabajo tanto por medio de becas como subsidios.

Agradecer especialmente a mi director de tesis y director del CEQUINOR, al Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova, por su confianza. Por confiarme un lugar en el Centro, en la cátedra de Química Inorgánica II y por confiar en mis ganas de trabajar. Por su transparencia, por su paciencia, por su honestidad, por su constante motivación, por inculcarme la perseverancia y la cultura del trabajo. Por todo esto y por darme la posibilidad, algo que mucho ansié y esperé, de realizar una estadía de investigación en el exterior.

Al Dr. Mauricio Federico Erben, mi especial agradecimiento tanto como co-director del presente trabajo, como actual Decano de la Facultad de Ciencias Exactas y como persona. Por responder a todas mis preguntas, de cualquier índole y en cualquier momento, por la claridad y definición en transmitir sus respuestas y a veces también responderme con preguntas, esas que te disponen a pensar. Por compartir su sabiduría (la cual admiro), por estar presente y por sus consejos.

Agradezco con particular detenimiento al Prof. Dr. Norbert Mitzel por la posibilidad de realizar una estadía de investigación en su laboratorio *“Inorganic and structural chemistry”* en la Universidad de Bielefeld, Alemania y por el financiamiento de mis investigaciones. Y por

supuesto a todo su staff científico, técnicos y becarios por hacer maravillosa mi estadía, por su profesionalismo y por ayudarme a vencer las barreras del idioma, especialmente a Jan-Henrik Weddeling y Marvin Linnemannstöns quienes fueron mis compañeros de laboratorio, mis amigos, y mi mano derecha, por hacerme sentir como en casa. Al Dr. Philipp Niermeier y el Dr. Jan-Hendrik Lamm por su ayuda, consejos y constante cooperación con las medidas de espectrometría de masas, y por supuesto al Dr. Sebastian Blomeyer, quien siempre estuvo a disposición para ayudarme con cualquier inconveniente. Al Dr. Hans-Georg Stämmler por su cooperación con las medidas de rayos X y su amabilidad. Mi especial agradecimiento a Gaby Sander, por su colaboración constante antes, durante y luego de mi estadía, por hacer más fácil mi llegada, por acompañarme en todo momento y por su gentileza. No quisiera olvidarme de quienes formaron parte de mí día a día, Philipp Holtkamp, Timo Glodde, Timo Kinder y Jan Schwabedissen. A todos ellos, gracias eternas.

Mis agradecimientos a la Dra. Rosana Romano por permitirme realizar los estudios en matriz de argón a temperaturas criogénicas y de fotólisis que se presentan en éste trabajo, y a la Lic. Luciana Tamone por acompañarme incondicionalmente durante las jornadas enteras de medidas.

A todos los investigadores, técnicos, personal de apoyo, personal y becarios del *Centro de Química Inorgánica*.

Mi especial gratitud al Dr. Omar Azzaroni, por la motivación y el incentivo a completar mis estudios doctorales, por decir las palabras justas en el momento justo.

Agradecer sobre todo a las personas que formaron parte de mis días, de mis éxitos, de mis fracasos, de mis días alegres y de aquellos no tanto, quienes siempre me instaban a seguir. Por su colaboración en la interpretación de los resultados o en procedimientos experimentales, esta tesis tiene un poco de cada uno. A mis amigos que están, los que se fueron lejos y no tan lejos, y aun así mantenemos una relación de amistad que trascendieron las paredes del Centro. Mariana, Lucas, Yanina, Diana, Zuly, Noelia y Antonela, gracias infinitas por su compañía.

Gracias a mi grupo favorito de personas, por ser partícipes de este momento y de mi vida entera, por acompañarme acá y en donde esté, por darme ánimo, por los tiempos compartidos, por ser quienes te despiden y te reciben con una fiesta (y por hacer una fiesta

por todo) y sobre todo, entre lo más valioso que tengo, por su amistad. A mis amigas de oro, Viqui, Juli, Caro, Romi, Roldi, Belu y Maga.

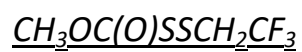
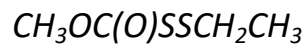
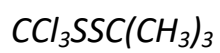
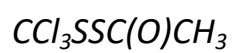
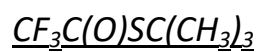
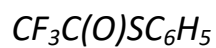
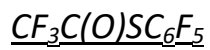
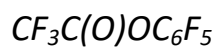
Gracias a quienes me dieron la vida y me inculcaron los mejores valores, a mis padres, quienes me formaron como persona, me enseñaron, me instaron a estudiar, me acompañaron a lo largo de toda mi carrera profesional y amo con todo mi corazón. Gracias por darme simplemente los mejores hermanos del mundo, no tengo otra descripción para ellos, Seba, Nati y Romi. Al pilar fundamental de mi vida, gracias a mi familia.

Por último, y quizás a quien más debo agradecer, a mi compañero de vida, a la persona que estuvo al lado mío incondicionalmente, quien muchas veces tuvo que lidiar con mis emociones, mi ansiedad, mis malos días (sobre todo en estos por hacer el esfuerzo de “no decir nada”), mi viaje a Alemania, mis días enteros trabajando en el único espacio de nuestra casa, mis libros por todos lados, entre otras implicancias de llevar una vida académica. Por sus consejos en mis decisiones, por su apoyo, por su honestidad y por completarme. Por ser la persona que me acompañó los 10 años más felices de mi vida. Gracias a la persona que más admiro y amo, Emiliano.

A todas ellas agradezco y dedico especialmente este trabajo.

Vanina Cayón, Marzo de 2019

MOLECULAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO



*especies nuevas subrayado.

TABLA DE CONTENIDOS

Presentación	1
Referencias	3
Capítulo 1: “Introducción general”	5
1.1 La conformación molecular	7
1.1.1 Tioésteres y oxoésteres	8
1.1.2 Disulfuros	11
1.2 Metodología	12
1.3 Referencias	13
Capítulo 2: “Técnicas experimentales”	17
2.1 Introducción.....	19
2.2 Línea de vacío	19
2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{19}F y ^{13}C	20
2.4 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CGMS)	22
2.5 Espectroscopia UV-Visible	22
2.6 Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR)	22
2.7 Espectroscopia Raman	23
2.8 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas	23
2.8.1 El equipo de matrices	24
2.8.2 Preparación de la muestra y procedimiento general	25
2.8.3 Fotoquímica de matrices.....	26
2.9 Difracción de rayos X a bajas temperaturas.....	27
2.10 Espectroscopia fotoelectrónica.....	28
2.11 Química computacional.....	29
2.12 Referencias.....	30
Capítulo 3: “Trifluorometil tioacetato de S-terbutilo, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$”	33
3.1 Motivación	35
3.2 Preparación del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$	36
3.3 Espectrometría de masas	36
3.4 Espectros de resonancia magnética nuclear ^1H , ^{13}C y ^{19}F	37
3.5 Análisis conformacional	40
3.5.1 Determinación de la población relativa de las conformaciones teóricamente más estables a 25 °C....	41

3.6 Difracción de rayos X a bajas temperaturas	41
3.7 Espectroscopía vibracional	44
3.7.1 Espectroscopía FTIR y Raman	44
3.7.2 Espectroscopia FTIR en matriz de argón a bajas temperaturas	48
3.8 Espectroscopía UV-visible en fase gaseosa	50
3.9 Fotoquímica de la matriz de argón a bajas temperaturas	52
3.10 Conclusiones	59
3.11 Referencias	60

Capítulo 4: “Trifluoroacetato y trifluorotioacetato de fenilo y pentafluorofenilo: $CF_3C(O)XR$ ($R = -C_6F_5$, $-C_6H_5$ y $X = O, S$)”.....63

4.1 Motivación	65
4.2 Estrategia de síntesis	66
4.2.1 Síntesis de trifluorotioacetato de pentafluorofenilo, $CF_3C(O)SC_6F_5$ (PFFTTA).....	66
4.2.2 Síntesis de trifluorotioacetato de fenilo ^{11,12,13} , $CF_3C(O)SC_6H_5$ (FTTA)	66
4.2.3 Trifluoroacetato de pentafluorofenilo, $CF_3C(O)OC_6F_5$, (PFFTFA)	67
4.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas.....	67
4.3.1 Trifluorotioacetato de pentafluorofenilo (PFFTTA).....	67
4.3.2 Trifluorotioacetato de fenilo (FTTA)	67
4.4 Espectros de resonancia magnética nuclear 1H , ^{19}F y ^{13}C	69
4.4.1 Trifluorotioacetato de pentafluorofenilo (PFFTTA)	69
4.4.2 Trifluorotioacetato de fenilo (FTTA)	70
4.5 Análisis conformacional	72
4.5.1 Determinación de la población teórica relativa de los diferentes confórmers	73
4.6 Determinación de la estructura cristalina	74
4.6.1 Interacciones en el cristal	76
4.7 Análisis vibracional	78
4.7.1 Espectros FTIR y Raman	78
4.7.2 Características del espectro vibracional	79
4.8 Medidas de los espectros UV-Vis	87
4.9 Fotoquímica de matrices a bajas temperaturas.....	89
4.10 Conclusiones	95
4.11 Referencias	95

Capítulo 5: “Disulfuros de R-triclorometilo, CCl_3SSR ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)”

.....	99
5.1 Motivación	101
5.2 Introducción	101
5.3 Fenómenos de ionización y excitación electrónica	101
5.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica	102
5.4 Síntesis	105
5.5 Análisis de resonancia magnética nuclear	105
5.6 Espectrometría de masas	106
5.7 Estudio teóricos sobre la estructura y geometría conformacional	107
5.7.1 Interacciones en el cristal del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$	111
5.8 Características de los espectros vibracionales	112
5.9 Espectros fotoelectrónicos	112
5.10 Conclusiones	117
5.11 Referencias	118

Capítulo 6: “Disulfuros de alquilo y metoxycarbonilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3)”

.....	121
6.1 Motivación	123
6.2 Síntesis	124
6.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas	124
6.4 Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F	125
6.5 Estudio de la conformación	130
6.5.1 Determinación de la población relativa de las conformaciones teóricamente más estables a 25 °C	134
6.6 Análisis vibracional	135
6.7 Espectroscopía fotoelectrónica – estudio de los electrones de valencia	140
6.7.1 Espectro fotoelectrónico del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	140
6.7.2 Espectro fotoelectrónico del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$	142
6.8 Conclusiones	145
6.9 Referencias	145

Conclusiones generales.....147

Apéndice I..... 149

<i>Apéndice II.....</i>	<i>149</i>
<i>Apéndice III.....</i>	<i>153</i>
<i>Apéndice IV.....</i>	<i>157</i>
<i>Apéndice V.....</i>	<i>167</i>
<i>Apéndice VI.....</i>	<i>213</i>

PRESENTACIÓN

El presente trabajo de tesis doctoral presenta dos objetivos generales. El primero de ellos consiste en preparar, purificar y caracterizar moléculas covalentes, muchas de ellas nóveles, que sirvan como “modelos” representativos, y el segundo comprende la caracterización espectroscópica, el estudio de las propiedades conformacionales¹ y estructurales de estos compuestos como así también, en algunos casos, el estudio de las propiedades electrónicas de valencia. La palabra “modelo” refiere a la construcción de sistemas de pocos átomos que puedan tomarse como principio representativo para resolver problemáticas en moléculas más grandes. En este sentido se plantearon como objetivos específicos sintetizar compuestos simples pertenecientes a familias químicas de los grupos representativos de la Tabla Periódica en especial del tipo oxoésteres, tioésteres y disulfuros; aislar, purificar y caracterizar fisicoquímica y espectroscópicamente dichos productos para estudiar así las propiedades estructurales y conformacionales; y además, complementar los resultados experimentales con aquellos obtenidos utilizando cálculos ab initio y de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

El estudio sistemático de especies que presentan desde un número acotado de átomos hasta formar sistemas más complejos concede un amplio espectro de posibilidades de estudios convergentes. La información que se alcanza mediante la síntesis de compuestos covalentes nuevos implica la adquisición de conocimientos que une disciplinas básicas tales como química inorgánica, química orgánica, fotoquímica, fisicoquímica y química teórica². El estudio de las estructuras geométricas y de las conformaciones de moléculas en fase gaseosa es de gran importancia ya que éstas no se ven afectadas por diversas interacciones intermoleculares, procesos que ocurren efectivamente en las fases condensadas. La síntesis y la posterior evaluación de los resultados obtenidos a través de distintas espectroscopías tales como la vibracional de IR y Raman, matrices, UV-Vis, RMN y la técnica de difracción de rayos X proveen de datos complementarios que permite introducirse en el estudio de las conformaciones y de los equilibrios de diferentes familias. Cabe destacar que las propiedades conformacionales son decisivas para el entendimiento del comportamiento químico de macromoléculas y responsables del comportamiento químico fundamental de moléculas biológicas³⁻⁸.

Un gran número de compuestos han sido estudiados previamente en nuestro grupo de investigación, abarcando tanto las propiedades estructurales y conformacionales, como las propiedades vibracionales, de moléculas pertenecientes a varias familias químicas de compuestos, entre las cuales podemos señalar, de acuerdo con las especies estudiadas, aquellas que pertenecen a las familias $-C(O)S-$ ¹⁰ $-N=S=O$ ^{11,12}, $-N=S-Cal$ ¹³ y $Cal=P(OR)_3$ ($Cal=calcógeno$)¹⁴. Las herramientas utilizadas en estos desarrollos incluyeron un amplio espectro de técnicas experimentales y de estudios computacionales.

En consideración de lo anterior, se propuso como objetivo del presente trabajo de tesis doctoral la síntesis y el estudio de las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas covalentes, en especial aquellas que contienen átomos calcógenos (oxígeno y azufre). Para este estudio se eligieron moléculas de tamaño relativamente pequeño y que estuvieran relacionadas con especies previamente estudiadas, de manera de obtener un perfil sistemático del comportamiento conformacional. El esclarecimiento de las propiedades estructurales y conformacionales representan una parte central de este manuscrito.

La síntesis y purificación de los compuestos se llevó a cabo mediante el uso de técnicas manométricas de vacío y su estudio vibracional se realizó utilizando los equipos de medidas de FTIR, Raman, UV-Visible, y en especial el estudio de las propiedades conformacionales y reacciones fotoquímicas de las moléculas mediante el aislamiento de las mismas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en equipos accesibles localmente en los laboratorios de CEQUINOR. Las determinaciones estructurales fueron realizadas utilizando la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas mediante un dispositivo de cristalización in situ, disponible en la Universidad de Bielefeld (Alemania) en el grupo de investigaciones del Prof. Dr. Norbert Mitzel gracias a la cooperación internacional que mantiene con nuestro grupo de trabajo. El estudio de las propiedades electrónicas se llevaron a cabo utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica en colaboración con el grupo de investigación del Prof. Dr. Maofa Ge (Academia de Ciencias China, Beijing).

En base a lo dicho anteriormente se ha organizado el trabajo de la siguiente manera. Un primer capítulo introductorio. Un segundo capítulo en donde se presentan las técnicas utilizadas, tanto de caracterización como de metodología sintética y principios de la química cuántica (Capítulo 2). Los resultados se presentan de acuerdo a las familias estudiadas, en particular el grupo de oxoésteres y tioésteres se muestran en dos capítulos: el Capítulo 3 que trata en forma individual al compuesto $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ presentando resultados de análisis estructural, como así también el estudio vibracional llevado a cabo en matriz de argón a temperaturas criogénicas y posterior análisis de la fotoquímica. En el siguiente Capítulo 4, se muestran los resultados para los compuestos de fórmula molecular $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_5$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{F}_5$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{F}_5$ con énfasis en las estructuras y conformaciones moleculares. En los capítulos siguientes se presentan resultados obtenidos en el estudio de compuestos disulfuros: en el capítulo 5 se presentan dos disulfuros de alquil metoxycarbonilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3); mientras que el Capítulo 6 muestra resultados para los disulfuros de alquil, fenil y acetil triclorometilo, CCl_3SSR , ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 y $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), enfocado al estudio de las propiedades de electrones de valencia. Si bien en cada apartado presenta conclusiones parciales, se desarrollan conclusiones de carácter general. Por último en los Apéndices se muestran tablas y figuras complementarias. A fin de facilitar la lectura de este trabajo de tesis, las referencias bibliográficas consultadas se listan al final de cada capítulo.

1.1 Referencias

1. Rzepa, Henry.S., The importance of being bonded, *Nature Chem.* 1, 510 (2009).
2. Della Védova, C. O. and Haas, A. Preparation and properties of fluorocarbonylsulfenyl compounds. *J. Fluor. Chem.* 45, 75 (1989).
3. Bhabha Gira, Lee Jeeyon, Ekiert D.C., Gam Jongsik, Wilson, Ian A., Dyson, Jane H., Benkovic, Stephen J., Peter E. Wright, A Dynamic Knockout Reveals That Conformational Fluctuations Influence the Chemical Step of Enzyme Catalysis *Science* 332, 234 (2011).
4. Hogg P.J., Disulfide bonds as switches for protein function, *Trends Biochem. Sci.* 28(4), 210–214 (2003).
5. Rifaal Hilal and Abdeil Moneim El-Aaser, A comparative quantum chemical study of methyl acetate and S-methyl thioacetate Toward an understanding of the biochemical reactivity of esters of coenzyme *ABiophys. Chem.* 22, 145–150 (1985).
6. Perumal S., Vasuki G., Vijayabaskar V., Selvaraj S., Boykin, D. W. ^1H , ^{13}C and ^{17}O NMR study of substituent effects in 4-substituted phenylthiol esters, *Magn. Reson. Chem.* 36, 720 (1998).
7. Berger S., Springer-Verlag, 22, (1990).
8. Friebolin H., Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, 3rd Ed. Chap. 12, Wiley VCH, Weinheim 1998.
9. Gobbato, K. I., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1997.
10. Romano, R.M., Tesis, Universidad Nacional de La Plata, 1998.
11. Ulic, S.E., Tesis, Universidad Nacional de Tucumán, 1991.
12. Mora Valdez M.I., Tesis, Universidad Nacional de Tucumán, 2004.
13. Mastrantonio G.E., Tesis, Universidad Nacional de La Plata, 2004.

Capítulo 1

Introducción general

“La ciencia, la técnica y la investigación son la base de la salud, el bienestar, riqueza, poder e independencia de los pueblos modernos. Hay quienes creen que la investigación química es un lujo o un entretenimiento interesante pero dispensable. Grave error, es una necesidad urgente, inmediata e ineludible para adelantar. La disyuntiva es clara, o bien se cultiva la ciencia, la técnica y la investigación, y el país es próspero, poderoso y adelante, o bien no se la practica debidamente y el país se estanca y retrocede, vive en la pobreza y en la mediocridad. Los países ricos lo son porque dedican dinero al desarrollo científico tecnológico. Y los países pobres lo siguen siendo si no lo hacen. La ciencia no es cara, cara es la ignorancia”.

Alberto Bernardo Houssay
Premio Nobel de Medicina, 1947

1.1 La conformación molecular

Un concepto básico asociado al de estructura electrónica (y enlace) es el de geometría y conformación molecular. En su sentido más fundamental, la estructura de una molécula está especificada por la identidad de sus átomos constituyentes y la secuencia en que están unidos, esto es, por la conectividad de enlaces. El tópico “conformación molecular” es introducido tempranamente en cursos de carreras relacionadas con la química debido a su importancia fundamental para explicar comportamientos físicoquímicos diversos. De manera general, la estructura de una molécula se encuentra caracterizada por parámetros geométricos tales como distancias, ángulos de enlace y ángulos de torsión. En estrecha relación, el comportamiento conformacional de una molécula depende principalmente de los ángulos de torsión y las barreras de rotación alrededor de sus enlaces.¹⁻⁴

Se sabe que la estructura geométrica de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas, aun así continúa representando uno de los desafíos más grandes ya que no existe un modelo en la actualidad que permita predecir la conformación u orientación relativa que adoptarán dos fragmentos alrededor de un enlace simple. Aunque se encuentre a nuestro alcance poder pronosticar ángulos, distancias de enlaces y disposiciones geométricas puntuales alrededor del átomo central de una dada molécula, la estructura tridimensional de la misma, y por tanto las propiedades tales como la simetría molecular, el momento dipolar y la reactividad química, no pueden predecirse con certeza mediante la aplicación de modelos sencillos. Debido a esto, para el conocimiento de las propiedades conformacionales se requiere la realización de estudios experimentales mediante la utilización de técnicas acordes a la problemática.

Las propiedades conformacionales de las moléculas dependen principalmente de los ángulos de torsión. Mientras que las distancias y los ángulos de enlace pueden ser estimados fácilmente utilizando modelos simples como radios covalentes, hibridación y el método VSEPR (*valence shell electron pair repulsión*), los ángulos de torsión resultan difíciles o imposibles de predecir acertadamente. A temperatura ambiente, las moléculas requieren de una cierta energía de rotación interna para variar la posición de átomos o grupos atómicos alrededor de los enlaces simples. Las barreras rotacionales son el resultado de la combinación de varios efectos, tales como la interacción de átomos o grupos atómicos, la interacción entre enlaces, momentos dipolares o efectos estereoelectrónicos con átomos que poseen pares electrónicos libres. Aunque tanto los enlaces covalentes como los grupos funcionales son muy importantes para definir las propiedades en biomoléculas, las conformaciones son, por lejos, la característica decisiva más relevante para la determinación de esas propiedades. Entre los factores que determinan el comportamiento conformacional de las moléculas que se estudian en este trabajo de tesis se encuentran el efecto anomérico generalizado, el efecto mesomérico, la interacción repulsiva de pares de electrones y los factores estéricos.

1.1.1 Tioésteres y oxoésteres

Para compuestos oxoésteres y tioésteres, de fórmula $RC(O)XR'$, con $X = O$ y S , respectivamente, la presencia del grupo carbonilo con hibridación sp^2 de carbono, otorga la posibilidad de presentar al menos dos conformaciones planas y estables alrededor del enlace $(O)C-XR'$ denominadas *syn* y *anti*. La estabilidad termodinámica relativa de estas formas depende de los sustituyentes R y R' y algunas veces también del estado de agregación del compuesto. Existe abundante evidencia de que los tioésteres, $RC(O)SR'$, adoptan una estructura con simetría local plana alrededor del enlace $C-S$ (**Figura 1**), favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π localizado en el átomo de azufre.

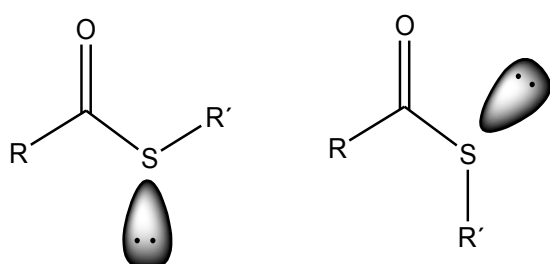


Figura 1 Orientación relativa del orbital $lp\sigma S$ para los conformeros *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de compuestos de fórmula general $RC(O)SR'$.

Estudios estructurales en fase gaseosa de compuestos tioésteres muestran la preferencia de una conformación *syn*periplanar (*syn*)⁵, en la cual el doble enlace $C=O$ apunta en la misma dirección que el enlace simple $S-R'$. Una segunda conformación corresponde a la forma *antiperiplanar* (*anti*), donde la orientación mutua de los enlaces $C=O$ y $S-R'$ es hacia direcciones opuestas. En algunos casos se ha reportado la presencia de pequeñas cantidades relativas de la forma *anti* además de la forma *syn*, $HC(O)SH$,⁶ $FC(O)SCl$,⁷ y $ClC(O)SCl$.⁸ Esta preferencia conformacional se atribuye según un trabajo publicado por Bernardi⁹ y colaboradores en 1978 al *efecto hiperconjugativo*, que consiste en la rehibridación originada por la interacción entre orbitales llenos y vacíos, mediante la transferencia parcial de electrones desde un orbital doblemente ocupado (o mejor aún, “casi doblemente ocupado”) hacia un orbital vacante (o mejor aún “casi vacante”)^{1,10}. En particular, las interacciones *donor* \rightarrow *aceptor* son las responsables de este efecto que involucran al orbital no enlazante del átomo de azufre que se encuentra en el plano de simetría molecular y a los orbitales antienlazantes $\sigma^*C=O$ y σ^*C-R que actúan como aceptores de electrones para las conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente. Además, se tiene en cuenta el efecto de la resonancia electrónica a través de la evaluación de interacciones $lp\pi S \rightarrow \pi^*C=O$ (**Figura 2**).

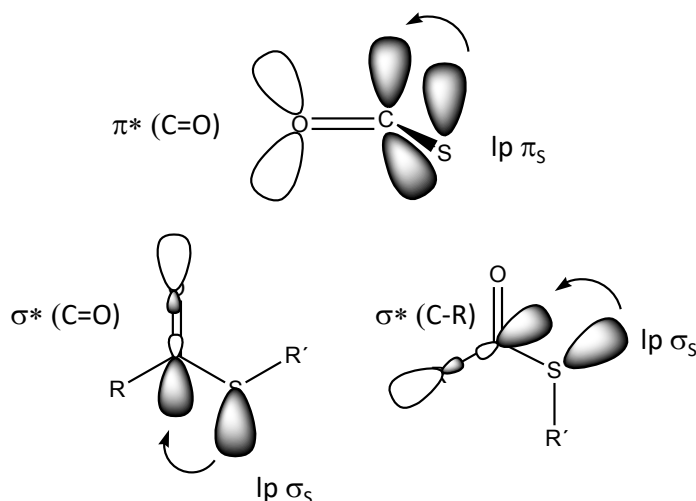


Figura 2 Representación esquemática de interacciones donante \rightarrow aceptor para un sistema $RC(O)XR'$. Arriba: vista a partir del plano molecular de la interacción resonante $lp\pi_S \rightarrow \pi^*C=O$. Abajo: interacciones anoméricas para $lp\sigma_S$. Izquierda: el orbital aceptor es $\sigma^*C=O$ (conformación *syn*). Derecha: el orbital aceptor corresponde al orbital vacante σ^*C-C (conformación *anti*).

El comportamiento conformacional para compuestos con estructura $-C(O)O-$ se espera sea el mismo que para compuestos $-C(O)S-$ debido a la existencia de pares de electrones libres en el átomo de oxígeno. Para haloformatos de trifluorometilo, por ejemplo $ClC(O)OCF_3$ y $FC(O)OCF_3$, se sabe que predomina la conformación *synperiplanar* del enlace $O-C$ respecto al enlace $C=O$. Siendo en el primer caso sólo el 1% el aporte poblacional a la forma *anti* a temperatura ambiente y del 4% en el segundo caso. El general, la forma *anti* se desestabiliza al aumentar el tamaño del grupo sustituyente unido al carbonilo. Pawar¹¹ y colaboradores han analizado diversos efectos que estabilizan el conformero *syn* (o desestabilizan la forma *anti*) de los oxo y tioésteres. El general la preferencia de ésteres y compuestos relacionados hacia la conformación *syn* se puede entender parcialmente en términos de interacciones estéricas cuando R es grande, como la repulsión entre R y R' debería desestabilizar la conformación *anti*, particularmente cuando R' también es grande. Se ha encontrado además^{12,13} que los isómeros *anti* de los ésteres están desestabilizados por las interacciones dipolo-dipolo, como lo indican los momentos dipolares del ácido fórmico (*anti* = 3,79 D; *syn* = 1.420 D)¹⁴, y este efecto sin duda explica para una gran parte de la preferencia de los ésteres para la conformación *syn*.

La interpretación de los espectros infrarrojos de tioésteres ($RC(O)SR'$) conteniendo ambas conformaciones en equilibrio, resalta la contribución de *estructuras mesoméricas* (o de resonancia). De esta forma, mayores valores de números de ondas observados para el estiramiento carbonílico de la forma *syn* cuando el sustituyente R' es electronegativo (y el comportamiento opuesto cuando es electropositivo), puede explicarse de acuerdo a un modelo de estructuras resonantes. El análisis puede llevarse a cabo teniendo en cuenta la diferente polarización del enlace $C=O$ como se muestra en la **Figura 3**.

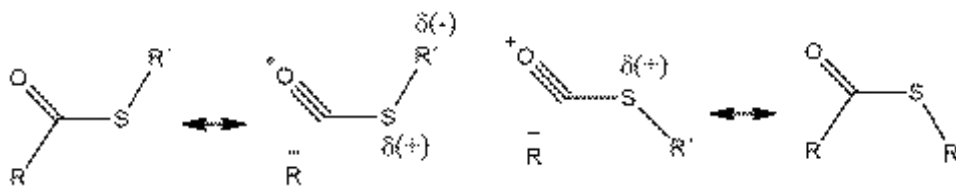


Figura 3 Representación esquemática de las contribuciones mesoméricas para las conformaciones *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de especies $RC(O)SR'$, con R y R' sustituyentes electronegativo.

La diferente reactividad de los tioésteres en comparación con la de los oxoésteres ha atraído considerable interés en los últimos años. De los espectros vibracionales y los cálculos de constantes de fuerza se concluye que las estructuras de resonancia II y III (**Figura 4**) desempeñan un papel importante en los oxoésteres ($X = O$) mientras que hacen una contribución poco significativa a la estructura del estado fundamental de los tioésteres ($X = S$).

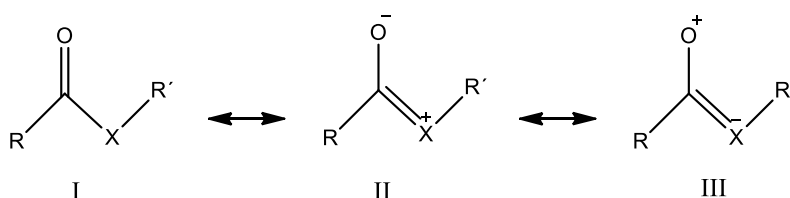


Figura 4 Estructuras de resonancia para especies $RC(O)XR'$ ($X = O, S$).

Los tioésteres resultan de la asociación del metanotiol y la acil coenzima A a través de reacciones espontáneas o promovidas enzimáticamente^{15,16}. Este hecho, junto con la importancia bioquímica de la coenzima A y sus derivados acílicos, aseguran la continuidad del interés en tioésteres.^{5,17} El análisis de las diferentes reactividades de los tioésteres y oxoésteres, juega un rol significativo, por ejemplo, en ayudar a la comprensión de la fuerza impulsora para las reacciones de acetilación de la coenzima A¹⁸. La Coenzima-A es un transportador de grupos acilo. Éstos, los grupos acilo, juegan un papel trascendente tanto en procesos catabólicos (β -oxidación de los ácidos grasos), como anabólicos (síntesis de lípidos de membrana). En ambos casos, se forma un intermediario tioéster entre el grupo acilo y el grupo tiol de la molécula de Coenzima-A. El grupo acilo que más comúnmente se une al Coenzima-A es el acetilo. La importancia de los procesos metabólicos en los que interviene la coenzima A, ha llevado a los científicos en su momento a cuestionarse por qué la selección natural ha elegido un enlace tioéster en lugar de un éster. La respuesta basada en la termodinámica y a la estabilidad de estructuras resonantes de oxo y tioésteres, define que la hidrólisis de un enlace tioéster es más favorable que la de un éster de oxígeno¹⁹.

Yang y Drueckhammer estudiaron la distinta reactividad del acetato de metilo y tioacetato de metilo hacia nucleófilos evaluando la pérdida de energía de deslocalización (siendo mayor en el oxoéster)

sobre la base de interacciones orbitales.²⁰ De acuerdo con el análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO), interacciones de n_{σ} y n_{π} de pares electrones solitarios en el átomo X (X= O ó S) con los orbitales σ^* y π^* de antienlace juegan un papel importante en las propiedades del estado fundamental de los ésteres y en el estado de transición de estas reacciones (**Figura 2**). Las interacciones producidas por la deslocalización son considerablemente más altas en los oxoésteres y conduce a aumentar la energía de activación de la reacción. Las interacciones orbitales tales como conjugación ($n_{\pi} \rightarrow \pi^*(C=O)$) y efectos anoméricos ($n_{\sigma} \rightarrow \sigma^*(C=O)$ y $n_{\sigma} \rightarrow \sigma^*(C-C)$) también tienen una fuerte influencia en las propiedades estructurales y conformacionales de oxoésteres aislados y tioésteres. Así, la comparación de estructuras geométricas de oxo y tioésteres pueden proporcionar información experimental sobre la importancia de estas interacciones orbitales.

1.1.2 Disulfuros

En el caso de moléculas disulfuros, es decir con enlaces $-S-S-$, se ha encontrado que las interacciones calcógeno-calcógeno (O-O, S-S, Se-Se, etc) juegan un rol decisivo en la naturaleza estructural y de reactividad de un gran abanico de compuestos.^{21,22} El enlace calcógeno-calcógeno en compuestos divalentes ($RXYR'$, X, Y' = O, S, Se) presenta una preferencia conformacional *gauche*, la cual es usualmente atribuida a las interacciones de los pares libres de electrones²³. Estas interacciones favorecen un ángulo diedro cercano a 90° y las interacciones estéricas entre los sustituyentes (R, R') pueden tender a incrementar el valor de este ángulo.

Adicionalmente, la presencia de un grupo carbonilo unido a los enlaces S-S, como por ejemplo en $FC(O)SSC(O)F$ ²⁴, $FC(O)SSC(O)CF_3$ ²⁵ y $FC(O)SSC(O)CF_2Cl$ ²⁶ puede conducir a un equilibrio conformacional alrededor del ángulo diedro $\phi(C(O)-SS)$.

El trabajo de tesis del Dr. Erben²⁷ relacionó la síntesis química con el estudio estructural y conformacional de una serie de moléculas de diferentes familias químicas (sulfonatos, disulfuros, ésteres y tioésteres, peróxidos y disulfuros) y continuando con ésta línea, compuestos disulfuros con fórmula $CH_3OC(O)SS-X$ han sido estudiados en la tesis doctoral de la Dra. Torrico Vallejos²⁸ ampliando la temática a la obtención de nuevos compuestos.

El interés entonces en estos compuestos radica principalmente en un estudio comparativo de las propiedades conformacionales alrededor del enlace antes mencionado. Una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales es la llamada “*transferibilidad conformacional*”, es decir, propiedad mediante la cual grupos similares adoptan igual conformación cuando están presentes en diferentes moléculas²⁹.

1.2 Metodología propuesta

Para lograr los objetivos propuestos se emplearon diferentes técnicas de análisis, tanto experimentales como de la química teórica. En primer lugar se sintetizaron los compuestos estudiados, ya sea siguiendo métodos reportados en la literatura o modificándolos mediante la utilización de métodos manométricos en línea de vacío. Para la determinación de las estructuras moleculares se empleó difracción de rayos X a bajas temperaturas, mediante la cristalización *in situ* por enfriamiento. El estudio estructural teórico se llevó a cabo empleando métodos *ab initio* y derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (métodos DFT por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), a través del estudio de la hipersuperficie de energía potencial de la molécula en cuestión. Se estudiaron las propiedades vibracionales de las moléculas mediante las espectroscopias infrarroja por transformada de Fourier y Raman. En casos seleccionados se obtuvieron también espectros de infrarrojo de las sustancias aisladas en matrices de argón a temperaturas criogénicas. El sistema permite el estudio de estabilidad fotoquímica mediante irradiación de la matriz con luz UV-Visible de amplio rango.

En ciertos casos las observaciones experimentales fueron interpretadas a la luz del modelo de la mecánica cuántica conocido como *donante* → *aceptor*, a través de cálculos de población utilizando Orbitales Naturales de Enlace (NBO). Esta aproximación corresponde a la visión más “química” de la mecánica cuántica, por cuanto ofrece una descripción orbital en término de enlaces químicos direccionados, orbitales de carozo, de valencia (enlazantes), orbitales antienlazantes y pares libres. El modelo posibilita el análisis de dos efectos electrónicos importantes en la determinación de la estructura y conformación molecular: la resonancia (efecto mesomérico) y la hiperconjugación electrónica (efecto anomérico). Además de otorgar una imagen cualitativa de estos fenómenos, el método NBO permite una evaluación cuantitativa del efecto aludido, otorgando un gran poder explicativo al modelo.

Por último, el análisis de la estructura electrónica en la zona de valencia de una familia de compuestos disulfuros se llevó a cabo mediante la adquisición de los espectros fotoelectrónicos. En general, la espectroscopía electrónica ha permitido estudiar los niveles electrónicos de átomos y moléculas aportando al desarrollo de la mecánica cuántica y a la actual comprensión del enlace químico. Un ejemplo clásico la representa la espectroscopia fotoelectrónica, técnica de ionización en la cual la muestra se irradia con radiación electromagnética de suficiente frecuencia para arrancar un electrón del átomo o molécula y la energía remanente se convierte en energía cinética del fotoelectrón. Cuando se utilizan fotones de energía menor de 40 eV, se ionizan electrones de niveles de valencia, y la técnica recibe el nombre de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)³⁰, ya que la radiación utilizada está en la zona del ultravioleta del espectro electromagnético. Para el caso de moléculas aisladas, la relación entre las energías de ionización y los orbitales moleculares que describen los enlaces en la molécula está profundamente arraigada en nuestra manera de entender al enlace químico y está expresada -en una primera aproximación- por el

conocido Teorema de Koopman^{31,32}. Si bien la técnica es bien conocida, su aplicación continúa siendo de mucho interés, sobre todo en especies con propiedades de enlace salientes³³.

1.3 Referencias

1. Weinhold F., A new twist on molecular shape, *Nature* 2001, 411, 539-541.
2. Bickelhaupt, F. M., Baerends, E., The case for steric repulsion causing the staggered conformation of the ethane, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 4183-4188.
3. Yirong Mo and Jiali Gao, Theoretical analysis of the rotational barrier of ethane, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 113-119.
4. Zheng, J., k Wak, K., Xie, J., Fayer, M. D., Ultrafast Carbon-carbon single-bond rotational isomerization in room-temperature solution, *Science*, 2006, 313, 1951-1955.
5. Della Védova, C. O., Romano, R. M. and Oberhammer, Gas Electron Diffraction Analysis on S-methyl Thioacetate, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$, *J. Org. Chem.* 69, 5395-5398 (2004).
6. Della Védova, C. O., Conformational study of monothioformic acid, $\text{HC}(\text{O})\text{SH}$, *J. Raman Spectrosc.* 22, 291-295 (1991).
7. Della Védova, C. O.; Jubert, A.; Piro, O. E.; Varette, E. L.; Aymonino, P. J. Vibrational and thermodynamic properties of fluorocarbonylsulfonylchloride (FCOSCl). *J. Fluor. Chem.* 21, 90 (1982).
8. Jubert, A. H.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J., *Croat. Chem. Acta* 60, 207-213 (1987).
9. Bernardi, F., Epitotis, N. D., Yates, R. L. and Schlegel, H. B., Nonbonded attraction in methyl vinyl ether *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2385-2390 (1976).
10. Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F., Natural Orbital Population *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735-746.
11. Pawar, D. M. *et al.*, E and Z Conformations of Esters, Thiol Esters, and Amides, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 2108-2112 (1998).
12. Huisgen, R.; Ott, H. Die konfiguration der carbonestergruppe und die ondereigenschaften der lactone, *Tetrahedron* 1959, 6, 253.
13. Wiberg, Kenneth B. and Laidig Keith E., Barriers to rotations adjacent to double bonfs. 3. The carbon oxygen barrier in formic acid, methyl formate, acetic acid, and methyl acetate. The origin of ester and amide resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109 (20), pp 5935-5943. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5935.
14. Hocking, W. H. Z. *Naturforsch.* 1976, 31A, 1113.
15. Helinck, S.; Spinnler, H. E.; Parayre, S.; Dame-Cahagne, M.; Bonnarme, P., Enzymatic versus spontaneous S-methyl thioester synthesis in *Geotrichum Candium*, *Fems Microbiol. Lett.* 2000, 193, 237.

16. Arfi, K.; Spinnler, H.; Tache, R.; Bonnarne, P. Appl. Production of volatile compounds by cheese-ripening yeasts: requirement for a methanethiol donor for *S*-methyl thioacetate synthesis by *Kluyveromyces lactis*, Microbiol. Biotechnol. 2002, 58, 503.
17. Ulic, S. E.; Della Védova, C.O.; Hermann, A.; Mack, H. G. . and Oberhammer, H., Trifluoroacetyl-sulphenyl Trifluoroacetate, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{--S--O--C}(\text{O})\text{CF}_3$, a Novel Compound with a Symmetrically Substituted S–O Bond: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Quantum Chemical Calculations, *Inorg. Chem.* 41, 5699 (2002).
18. a) Idoux, J. P.; Hwang, P. T. R.; Hancock, C. K. *J. Org. Chem.* 1973, 38, 4239. (b) Yang, W.; Drueckhammer, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11004. (c) Yang, W.; Drueckhammer, D. G. *Org. Lett.* 2000, 2, 4133.
19. Stryer Lubert B., Berg Jeremy M. y Tymoczko John L., Bioquímica.
20. Yang, W.; Drueckhammer, D. G., Understanding the relative Acyl- Transfer Reactivity of Oxoesters and Thioesters: COmputational Analysis of Transition State Delocalization Effects, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 11004.
21. Bleiholder C., Gleiter R., Werz D. B., Koppel H., Theoretical Investigations on Heteronuclear Chalcogen-chalcogen interactions: On the Nature of Weak Bonds between Chalcogen centers, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 2249- 2260.
22. Bleiholder C., Werz D. B., Köppel H., Gleiter R., Theoretical investigations on Chalcogen-chalcogen interactions: What makes these nondonded interactions nondin?, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2666-2674.
23. Steudel R., Schmidt H., Baumeister E., Oberhammer H., Koritsanszky T., Gas-Phase Structure and vibrational spectra of Dimethoxydisulfane, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{S}_2$, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 8987-8993.
24. Ulic S. E., C. O. Della Védova, P. J. Aymonino, Infrared and Raman spectra of bis(fluorocarbonyl) disulphide, $[\text{FC}(\text{O})]_2\text{S}_2$, *J. Raman Spectrosc.* 20, 655-662, 1989.
25. Erben M. F., Della Védova C. O., Willner H., Trautner F., Oberhammer H., Boese R., Fluoroformyl Trifluoroacetyl Disulfide, $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$: Synthesis, Structure in Solid and Gaseous States, and Conformational Properties, *Inorg. Chem.*, 44, 7070-7077, 2005.
26. Erben M. F., Della Védova C. O., Willner H., Boese R., Synthesis, Structure and Conformational Properties of Fluoroformylchlorodifluoroacetyl Disulfide, $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$: Conformational Transferability in $\text{--C}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{--}$ Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 21, 4418-4425, 2006.
27. Erben M.F., Tesis, Universidad Nacional de La Plata, 2005.
28. Torrico-Vallejos S., Tesis, Universidad Nacional de La Plata, 2009.
29. Gregory D. D., Jenks W. S., Thermochemistry of sulfenic esters (RSOR'): Not just another pretty peroxide, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 3859-3865.

30. Smith, S. J., *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*; Plenum: Boulder, 1972.
31. Koopmans. T. *Physica* **1**, (1934).
32. Takao, T., Jong-Won, Satoshi, S; Kimihiko, H. On Koopmans' theorem in density functional theory, *J. Chem. Phys.* , 2010, 133, 174101.
33. Chrostowska, A.; Xu, S.; Lamm, A. N.; Mazière, A.; Weber, C. D.; Dargelos, A.; Baylère, P.; Graciaa, A.; Liu, S.-Y., UV-Photoelectron Spectroscopy of 1,2- and 1,3-azaborines: A combined Experimental and Computational Electronic Structure Analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 10279-10285.

Capítulo 2

Técnicas experimentales



"estos átomos se mueven en el vacío infinito, separados unos de otros y diferentes entre sí en figuras, tamaños, posición y orden; al sorprenderse unos a otros colisionan y algunos son expulsados mediante sacudidas al azar en cualquier dirección, mientras que otros, entrelazándose mutuamente en consonancia con la congruencia de sus figuras, tamaños, posiciones y ordenamientos, se mantienen unidos y así originan el nacimiento de los cuerpos compuestos"...

Demócrito (460 – 370 a. C.)

2.1 Introducción

En este capítulo se detallan los diferentes equipos y técnicas que han sido empleados a lo largo de la presente tesis. En primer lugar se describen los equipos utilizados para la preparación y caracterización de las muestras: la línea de vacío, resonancia magnética nuclear, cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa, espectroscopía UV-Vis y las espectroscopías vibracionales Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Raman. Luego se describen las técnicas de difracción de rayos X a bajas temperaturas, la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas (<15K) acoplada con la espectroscopia infrarroja y finalmente la espectroscopía fotoelectrónica. Además, se presentan los cálculos químico-cuánticos utilizados para respaldar las medidas experimentales.

2.2 Línea de vacío

Una característica central que marcó las tareas experimentales asociadas a este trabajo de tesis es la inestabilidad de los compuestos estudiados además de presentar olor fuerte y elevada toxicidad. Por ello es que en la mayoría de los casos tanto para la síntesis como para la manipulación de dichas sustancias fueron ampliamente utilizadas las técnicas manométricas de vacío¹.

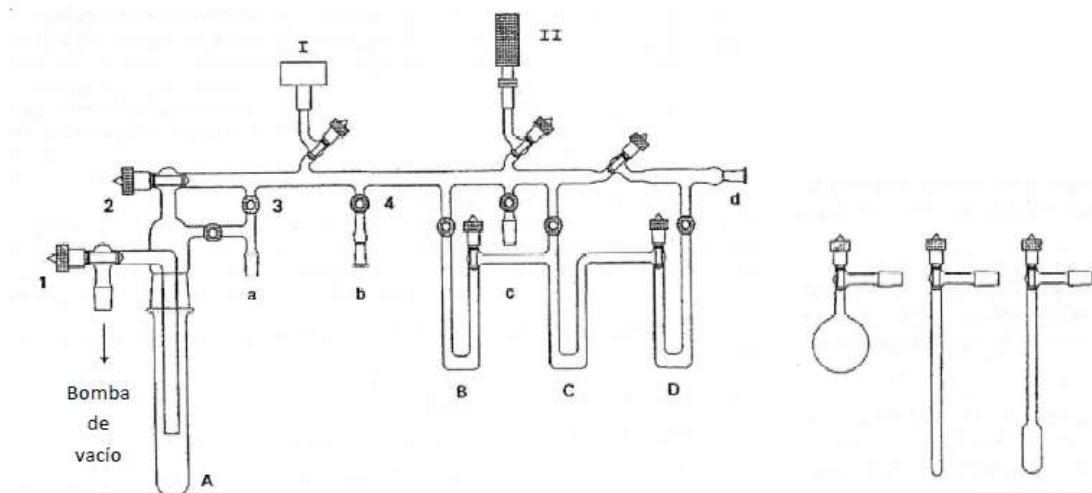


Figura 1. Esquematización de una línea de vacío usada para la purificación y manipulación de sustancias volátiles. A-D trampas para sustancias, a-d conexiones esmeriladas de vidrio, I medidor de presión de vapor, II medidor pirani y 1-4 válvulas Young. (Izquierda). Recipientes de reacción o almacenamiento de sustancias (Derecha).

Existen también muchos accesorios diseñados para ser conectados a las líneas de vacío, que permiten el correcto transporte, envasado, purificación de sustancias e inclusive síntesis y que fueron ampliamente usados durante el desarrollo experimental del presente trabajo, los cuales se encuentran descritos en detalle en la literatura.

Se utilizaron líneas de vacío de vidrio equipadas con válvulas con sistema PTFE (Young), y manómetros de capacitancia para el monitoreo de la presión, una de ellas instalada en el laboratorio de gases del Centro de Química Inorgánica “Dr. P.J. Aymonino” en la ciudad de La Plata así como también se contó con la posibilidad de realizar tareas en una línea de vacío montada en el laboratorio de química inorgánica a cargo del Prof. Dr. Norbert Mitzel en la Universidad de Bielefeld (Alemania).

El uso de la línea de vacío resulta particularmente ventajoso por varios motivos, principalmente permite evitar el contacto de las sustancias con el aire. Además se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación asociados con la manipulación de sustancias tóxicas y se evita la emisión de olores desagradables al ambiente del laboratorio, tales como los característicos para los tioles de utilizados como productos de partida en las síntesis. Otra gran ventaja que ofrece el trabajo en la línea de vacío es la posibilidad de realizar la purificación de las sustancias in situ utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”.

En la **Figura 2** se muestra la línea de vacío instalada en el laboratorio de gases del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR). La fotografía fue tomada en el momento en que se realizaba una destilación “trampa a trampa” la cual cuenta con:

- Bomba de Vacío: se trata de una bomba de aceite mecánica que permite alcanzar presiones del orden de 10^{-2} Torr.
- Trampa de seguridad: consiste en una trampa de vidrio sumergida en nitrógeno líquido contenido en un termo Dewar. Este sistema permite retener productos desechados que pudiesen dañar la bomba de vacío.
- Manómetro
- Balón de reacción
- Tren de trampas.

A continuación, las líneas de vacío utilizadas durante el trabajo experimental.

2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{19}F y ^{13}C

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{13}C para los compuestos estudiados, se midieron en dos equipos con distintas potencias (Bruker Avance III 300 y AC 500 HD) en el grupo de Química Inorgánica Estructural Universidad de Bielefeld, Alemania, a 298 K en solventes deuterados.

Figura 2. Línea de vacío (a) en un proceso de destilación “trampa a trampa” realizado en CEQUINOR y (b) Línea de vacío a cargo del laboratorio a cargo del Profesor Norbert Miztel.



(b)

2.4 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CGMS)

Esta técnica se utilizó principalmente para el monitoreo continuo de ciertas reacciones químicas, y el control de pureza de las sustancias sintetizadas. El equipamiento disponible en CEQUINOR es un equipo Shimadzu QP-2010 que utiliza helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetro de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. El sistema de detección es a través de un cuadrupolo simple. Uno de características similares fue utilizado también en la Universidad de Bielefeld durante mi estadía.

2.5 Espectroscopía UV-Visible

Los espectros UV visible en solución se midieron en fase gaseosa contenida en celdas con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. Típicamente el tiempo de integración utilizado fue de 0,5 segundos y se utilizó una resolución de 1 nm en la región de 190 a 900 nm, con un espectrofotómetro HewlettPackard HP modelo 8452A disponible en el CEQUINOR. Este espectrofotómetro de simple haz cuenta con un sistema de detección de arreglo de diodos.

2.6 Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR, fueron obtenidos en los laboratorios del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Universidad Nacional de La Plata y del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Bielefeld, Alemania (**Figura 3**) con un equipo marca Bruker, modelos EQUINOX 55 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} . El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR, y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz (beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil.



Figura 3. FTIR Bruker, IFS 66v con celda para tomar espectros en fase gaseosa (izquierda) y dispositivo para tomar espectros en fase líquida (derecha). Universidad de Bielefeld, Alemania.

El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Similarmente, si en el camino óptico de la señal se coloca una muestra, se obtendrá la distribución espectral correspondiente. Para la medida de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases con ventanas de KBr o de silicio, con un camino óptico de típicamente 5 o 10 cm. Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr para la región de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.7 *Espectroscopía Raman*

Los espectros Raman fueron medidos con un espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000, que posee un triple monocromador. La detección se realiza con un detector CCD (Charge Coupled Device) criogénico, enfriado con nitrógeno líquido a $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$. La excitación puede realizarse alternativamente con dos láseres multilíneas de alta potencia de argón o de kriptón. Para las medidas del espectro líquido Raman se empleó la línea de 647,1 nm del láser de Kriptón utilizando una potencia de 300 mW. Se utilizó un tubo delgado de vidrio con llave Young como reservóreo. Los resultados se registran y analizan mediante el programa LabSpec.

2.8 *Espectroscopía infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas*

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices a temperaturas criogénicas fue desarrollada durante los años '50 en forma independiente por los grupos liderados de Porter y Pimentel.² La técnica persigue, entre otros objetivos, el estudio de intermediarios de reacción y compuestos inestables en condiciones normales. El método consiste en “congelar” estas especies a temperaturas comprendidas entre 10 y 30 K, formando una matriz rígida de una sustancia químicamente inerte para lo cual se emplean en general gases nobles o nitrógeno. Asimismo, se suprimen las reacciones entre partículas aisladas debido a la alta dilución de la muestra (típicamente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables para barreras de reacción suficientemente altas (mayores a 3 kcal mol^{-1}). De esta manera, es posible investigar especies muy inestables utilizando técnicas espectroscópicas (IR, UV-Visible, EPR). La utilización de la

espectroscopia infrarroja como herramienta de estudio asociada con la técnica de aislamiento de matrices ofrece otra ventaja adicional, originada por la ausencia de estructura rotacional de las bandas de especies atrapadas en la matriz rígida. En este sentido, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy estrechas, posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones de muestra (gas o líquida) resultan superpuestas. Así, la técnica resulta sumamente propicia para el estudio vibracional de especies estables y especialmente para el análisis de equilibrios conformacionales.

2.8.1 El equipo de matrices

Los estudios realizados con la técnica de aislamiento de matrices a temperaturas criogénicas fueron desarrollados con un equipo instalado en nuestro centro CEQUINOR (Prof. Dra. Rosana M. Romano). El equipo (**Figura 4**) presenta un sistema criogénico SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202, equipado con un compresor de Helio, una bomba rotatoria BOC Edwards, una bomba difusora Edwards y una trampa de nitrógeno líquido.



Figura 4. Fotografía del equipo de matrices del CEQUINOR (CONICET-UNLP).

Para alcanzar las temperaturas de trabajo se han utilizado y desarrollado diferentes sistemas criogénicos. En este caso se utiliza un criostato de ciclo cerrado de He y como unidad compresora se utiliza

un compresor de Helio. Un crióstato cerrado de helio consiste en una unidad compresora conectada a un módulo de expansión o unidad principal por medio de dos líneas (mangueras) de alta y baja presión de helio, alimentación y retorno. La muestra junto con el gas deben ser depositados sobre una superficie fría para formar la matriz. El porta muestra constituye el cuerpo sobre el cual se realizará el depósito, y es además la interfaz con el crióstato. La ventana fría donde se formará la matriz se coloca dentro de una cámara de acero inoxidable de forma aproximadamente cúbica, y se conecta con el sistema de vacío y con el sistema de refrigeración. Esta cámara representa “el corazón” del equipo, y es una pieza cuyas ventanas externas se eligen de acuerdo con la técnica espectroscópica a emplear. En este caso, la unidad está provista de una ventana interna de CsI, sobre la cual se deposita la matriz, dos ventanas externas de CsI para la medición de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa que permite el paso de la radiación con luz UV visible. En la **Figura 5** se muestra la cámara y las ventanas o receptor de muestra.

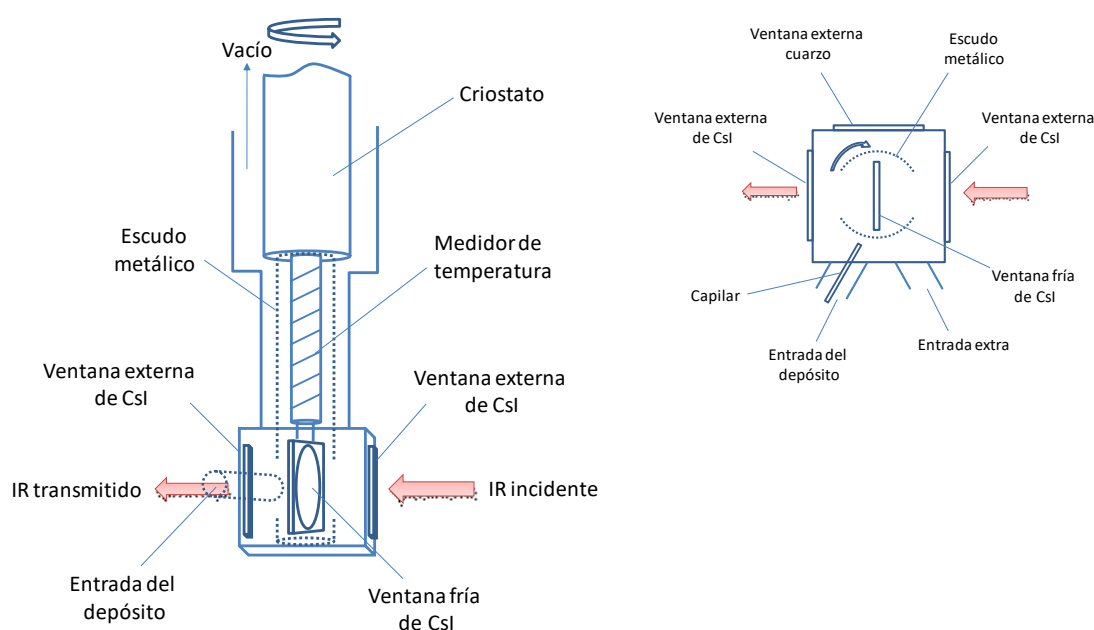


Figura 5. Arreglo experimental del equipo de matrices a bajas temperaturas con medición de los espectros FTIR (La Plata). Vista frontal (derecha) y vista superior de un corte transversal (izquierda).

Para el control de la temperatura existen diferentes dispositivos, estos varían de acuerdo al rango de temperaturas que se vaya a utilizar. Los más empleados son las termocuplas que, a pesar de no ser las más precisas, son más accesibles y sencillas. Algunos equipo de matrices poseen un controlador que permite aplicar a la matriz una rampa de temperatura y realizar experimentos de annealing o recocido.

2.8.2 Preparación de la muestra y procedimiento general

El procedimiento general de trabajo consiste en la preparación previa de una mezcla de la muestra con Ar o N₂, generalmente en proporciones 1:1000 respectivamente, mediante el uso de una línea de vacío.

Luego se realiza el depósito por pulsos³ sobre una ventana fría de CsI (entre 10 y 15 K) mediante la abertura y cierre de válvulas, las cuales conectan el balón que contiene la mezcla gaseosa y el ingreso a la cámara de matriz. Con la deposición por pulsos se logran obtener espectros FTIR de muy buena calidad, dado que cada pulsación realiza un pequeño calentamiento que reorganiza levemente la matriz, haciéndola más transparente. Además, los tiempos de deposición son bastante cortos, lo cual facilita el proceso de medida de los espectros y disminuye considerablemente la posibilidad de introducir impurezas dentro de la matriz, en caso de que exista una pequeña fuga en el sistema de entrada. De manera esquemática se presenta en la **Figura 6**.

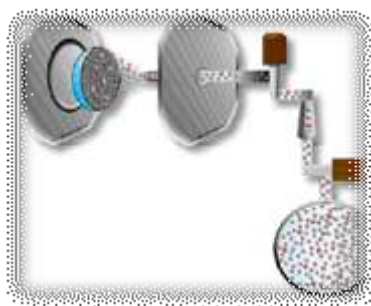


Figura 6. Esquematización del sistema de deposición de muestra por pulsos.



Figura 7. A la izquierda una foto del equipo de matrices donde se observa las bombas rotatorias, la cámara y el reservorio de nitrógeno. Abajo, medida del espectro infrarrojo.

2.8.3 Fotoquímica de matrices

Los experimentos de fotólisis sobre la matriz fueron llevados a cabo utilizando radiación UV-visible de amplio espectro, provista por una lámpara de arco de alta presión de mercurio-xenón marca Spectra-

Physics, operado a 800 W (**Figura 8**). La radiación proveniente de las lámparas fue acotada por medio de filtros de agua, evitando así posibles efectos térmicos en las matrices por radiación infrarroja.

Con este tipo de experimento se puede estudiar los canales de fotoevolución de una sustancia química, los cuales muchas veces ofrecen acceso al aislamiento y caracterización espectroscópica (en este caso por FTIR) de especies reactivas, tales como radicales y complejos moleculares, y de especies desconocidas. Así mismo dentro de estos canales fotoquímicos pueden encontrarse también procesos tales como randomización (interconversión rotacional), isomerización constitucional (reordenamiento estructural por migración de grupos) y tautomerización. El procedimiento general con estos estudios en la presente tesis fue la medición de espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación con el objetivo de estudiar tanto los comportamientos conformacionales como los fotoevolutivos de las especies.

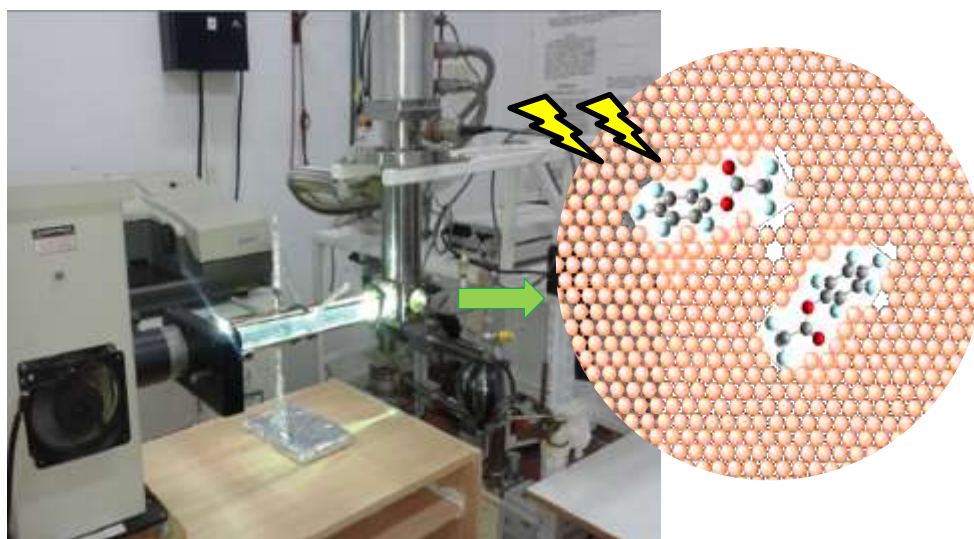


Figura 8. Fotografía del equipo de matrices durante la irradiación, donde se acopla la lámpara UV-visible y un filtro de agua a la ventana de cuarzo del compartimiento de la muestra.

2.9 Difracción de rayos X a bajas temperaturas⁴

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere un procedimiento que permita la cristalización de la sustancia y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas. El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización in situ a bajas temperaturas. La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos y se procede a disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de N₂ enfriado. Se utiliza un microscopio acoplado y al difractómetro con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente del gas. Se enfría la muestra por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recrystalización mediante la

utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura.

La información cristalográfica de ambos compuestos fluorados fue alcanzada mediante un difractómetro Agilent Super Nova en la Universidad de Bielefeld utilizando radiación $K\alpha$ de Molibdeno mediante un monocromador de grafito ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La estructura fue resuelta empleando los métodos directos utilizando Olex2⁵ y posteriormente utilizando el paquete SHELX-97⁶.



Figura 9. Fotografía del Difractómetro Agilent Super Nova en la Universidad de Bielefeld.

2.10 Espectroscopía fotoelectrónica

Estas medidas fueron realizadas por colaboración con el Departamento de Química de la Academia China de Ciencias de Beijing (República de China). El espectrómetro utilizado para la medida de los espectros fotoelectrónicos y de masas por fotoionización fue construido especialmente para la detección de especies inestables.^{7,8} Consta de un equipo de doble cámara UPS-II, un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo TOF y una fuente de radiación de helio de 21,2 eV de energía (HeI) (**Figura 9**).

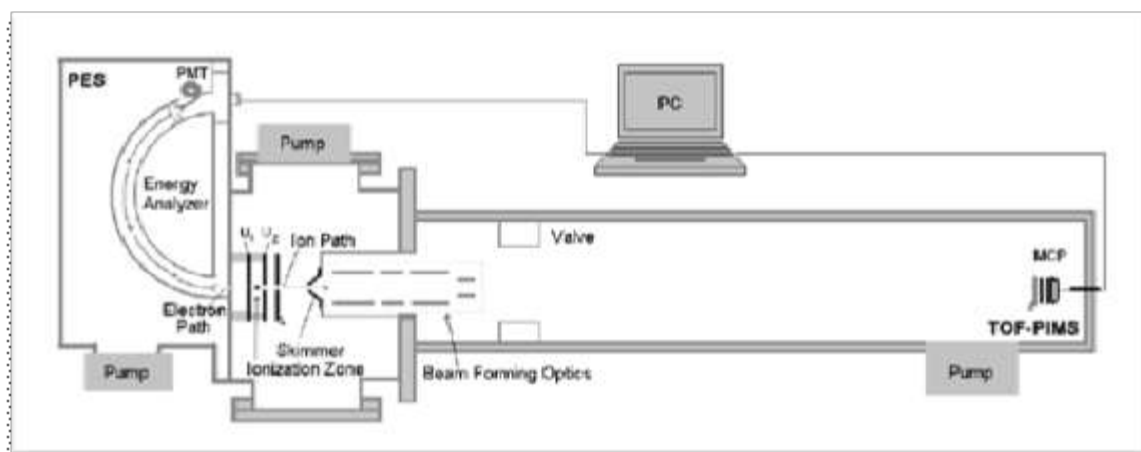


Figura 9. Esquema del equipo utilizado para la medida de espectros fotoelectrónicos y de masas por ionización HeI. (PES) Espectroscopía fotoelectrónica (PMT) Tubo fotomultiplicador (MCP) Plato microcanal (TOF-PIMS) Espectrometría de masas de tiempo de vuelo inducida por fotoionización.

Los espectros fotoelectrónicos son medidos en el equipo doble cámara UPS-II con una resolución alrededor de 30 meV, según es indicado por la banda fotoelectrónica de Ar^+ ($^2\text{P}_{3/2}$). Las energías de transición vertical fueron calibradas por la adición simultánea a la muestra de pequeñas cantidades de argón y yoduro de metilo. Por otro lado, los espectros de masas de los iones fueron detectados con un analizador de masas de tiempo de vuelo, incorporado directamente en el lugar de la fotoionización. Los espectros fotoelectrónicos y de masas por fotoionización son medidos con diferencias de pocos segundos entre ellos, lográndose condiciones casi idénticas.

2.11 Química computacional

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. Aunque parezca sencillo escribirlo la elección de un modelo de cálculo no es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea. Es por esto que en general se realiza el análisis teórico utilizando distintos modelos y se comparan los resultados obtenidos con valores experimentales.

En la presente tesis se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a la molécula en estudio, teniendo en cuenta los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas similares. Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron los métodos provenientes de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) principalmente B3LYP.

En general se obtuvieron las curvas de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos. Una vez encontradas las estructuras

correspondientes a los mínimos de dichas curvas, se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros. Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Además, se realizaron análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para las conformaciones estables, que resultó particularmente interesante para la interpretación de las preferencias conformacionales de los compuestos, en estudio en términos de efectos hiperconjugativos. El análisis de Orbitales Naturales de Enlace (NBO, por sus siglas en inglés)⁹ está basado en el modelo de Lewis, asociando pares de electrones en el diagrama de la estructura de Lewis usando un conjunto de orbitales naturales enlazantes, ya que describe los enlaces en la molécula como combinación lineal de orbitales naturales híbridos (NHO). Esto permite emplear los términos tradicionales del enlace químico tales como hibridación, polarización, interacciones entre pares de electrones localizados y el solapamiento espacial de los orbitales atómicos en el entorno molecular. Cabe destacar que el uso de esta aproximación no es siempre la mejor opción para la descripción de los orbitales moleculares de una especie, debido a que depende de la estructura de Lewis predicha por el modelo de cálculo empleado, pero han sido empleados obteniéndose una buena predicción de los resultados experimentales. A su vez, la salida de un cálculo NBO muestra el análisis de las posibles interacciones entre los orbitales NBO tipo Lewis ocupados (donor) y los orbitales NBO tipo no-Lewis desocupados (aceptor) detallando las energías de estabilización orbital.

Se determinó además el equilibrio conformacional de los compuestos a temperatura ambiente considerando la distribución poblacional de Boltzmann, calculando la población de cada conformero con la **Ecuación 1**.

$$P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde P_n es la población del conformero n a la temperatura T , A_n y A_i son las degeneraciones de los conformeros n e i , G_n° y G_i° corresponden a la energía libre de Gibbs del conformero n e i a la temperatura T , R la constante general de los gases ($1,9872 \times 10^{-3}$ Kcal/mol.K) y T la temperatura (en Kelvin). Las poblacionales relativas de los diferentes conformeros fueron calculados a partir de los valores termodinámicos teóricos, obtenidos en el cálculo de frecuencias. Estos valores fueron posteriormente empleados en la interpretación de los resultados experimentales, especialmente en la asignación de los espectros IR.

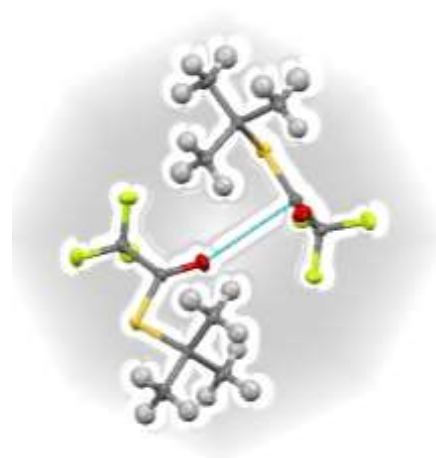
2.12 Referencias

1. Plesh, P. H. ,High vacuum techniques for chemical synthesis and measurements, Cambridge

- University. (1989).
2. Whittle Eric, Dows David A., and Pimentel, George C., Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species, *J. Chem. Phys.* 22, 1943 (1954)
 3. Perutz R. N. and Turner J. J., Pulsed matrix isolation. A comparative study *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 69, 452-461 (1973).
 4. Brodalla W. Oswald, Mootz, R. D., Boese, R., Programmed crystal growth on a diffractometer with focused heat radiation, *J. Appl. Cryst* 18, 316 (1985).
 5. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. and Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341, (2009).
 6. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64, 112–122 (2008).
 7. Du, Lin, Yao, Li, Zeng, Xiaoqing, Ge, Maofa and Wang, Diaxun, HeI Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Study of Trichloromethanesulfonyl Acetate, $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CH}_3$, and Trichloromethanesulfonyl Trifluoroacetate, $\text{CCl}_3\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$, *J. Phys. Chem. A* 111, 4944–4949 (2007).
 8. Zeng, X., Ge, Maofa, Sun, Z. and Wang, D., Bis(trifluoroaceto) Disulfide ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OSSOC}(\text{O})\text{CF}_3$): A HeI Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A* 110, 5685–5691 (2006).
 9. Reed, A. E.; Curtiss, L. A., Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899–926.

Capítulo 3

Trifluorotioacetato de terbutilo,
 $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$



3.1 Motivación

En nuestro grupo de trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y conformacionales de una gran cantidad de moléculas pertenecientes a la familia de compuestos químicos de estructura tioéster, de fórmula general $RC(O)SR'$. Mediante la utilización de un conjunto de técnicas experimentales complementadas con herramientas provenientes de la química computacional, pudo establecerse que en la totalidad de los casos estudiados, la forma *syn* es la conformación preferida para la orientación relativa de los enlaces $C=O$ y $S-R'$. En algunos casos, cuando R es un átomo de halógeno, especialmente en moléculas del tipo fluorocarbonilsulfenílico ($R = F$), la forma *anti* mostró una contribución importante. Esta observación concuerda en principio con lo esperado a partir del *efecto anómérico*. No existen dudas acerca de que la estructura alrededor del enlace $C-S$ tiene una simetría local del tipo plana, con la posibilidad de un equilibrio conformacional entre las formas *syn* $\delta(C(O)-SR) = 0^\circ$ y *anti* $\delta(C(O)-SR) = 180^\circ$. Los resultados experimentales y teóricos obtenidos para compuestos $RC(O)SR'$ acuerdan con el hecho de que la forma *syn* corresponde la conformación más estable.

En la interpretación de espectros infrarrojo de especies que contienen ambas conformaciones en equilibrio se utiliza como criterio la contribución de estructuras mesoméricas. Así, los mayores valores de números de onda observados para el estiramiento carbonílico de la forma *syn* cuando el sustituyente R es electronegativo (y el comportamiento opuesto cuando es electropositivo), puede explicarse de acuerdo a un modelo del tipo de estructuras resonantes. Por ejemplo en el $HC(O)SH$, el modo de estiramiento $\nu(C=O)$ para la forma *syn* aparece a menores números de onda que para el conformero *anti*^{4,5}. Por otro lado, el espectro vibracional de moléculas relacionadas del tipo $RC(O)SR'$, con R y $R' =$ halógeno, como $FC(O)SCI$ ⁶ y $ClC(O)SCI$ ⁷ mostraron un comportamiento opuesto, con un valor de $\nu(C=O)$ mayor para el conformero *syn*.

Un aspecto relevante para estos sistemas es que presentan orbitales no enlazantes ocupados con pares libres de electrones centrados formalmente en el átomo de azufre los cuales se ha comprobado que juegan un papel fundamental en la preferencia conformacional de estos compuestos tioéster. En la **Figura 3.1** se muestra una representación esquemática de la orientación espacial del orbital no enlazante del átomo de azufre ubicado en el plano del grupo $-C(O)S-$ ($lp\sigma S$) para las formas *syn* y *anti* de una molécula tioéster.

Dicho lo anterior nos ha resultado interesante llevar a cabo un análisis conformacional y comparativo entorno del enlace central tioéster con sustituyentes donador y aceptor de electrones. En continuación de estudios estructurales encontrados para las especies $CH_3C(O)SCH_3$ ¹, $CF_3C(O)SCH_3$ ² y $CF_3C(O)SCF_3$ ³ se presenta en este capítulo el análisis del derivado fluorado $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ con $R = CF_3$ (aceptor) y $R' = C(CH_3)_3$ (donor). Así también la caracterización por distintas técnicas espectroscópicas, estudio de la fotoquímica a bajas temperaturas y cálculos químico cuánticos.

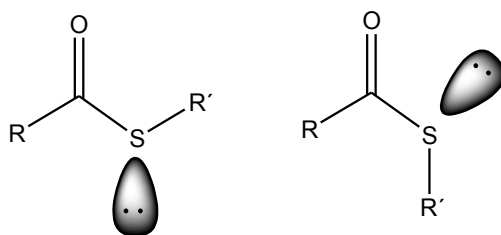
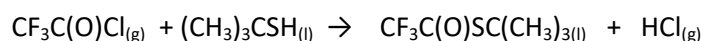


Figura 3.1 Orientación relativa del orbital $lp\sigma S$ para los conformeros *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de compuestos $RC(O)SR'$.

3.2 Preparación del $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$

La síntesis⁸ de este compuesto se llevó a cabo según una modificación del método reportado por *Bonner et.al.* usando una línea de vacío se condensó un exceso de $CF_3C(O)Cl$ sobre 9 mmoles de *terbutiltiol* (Sigma-Aldrich) contenido en un reactor de 60 ml mantenido en N_2 líquido. Luego del agregado se dejó en reposo hasta llegar a la temperatura ambiente y se calentó en un baño de glicerina a $60^\circ C$ por 24hs. El esquema de la reacción se muestra a continuación.



Luego de ese período de tiempo se destiló a presión reducida con baños fríos a distintas temperaturas para remover el exceso del cloruro de trifluoroacetilo, eventuales cantidades de tior sin reaccionar y el cloruro de hidrógeno producto de la reacción. El compuesto fue aislado en la trampa a $-45^\circ C$ luego de repetidas destilaciones y resultó ser un líquido incoloro.

El compuesto fue caracterizado e identificado por técnicas de espectroscopía vibracional, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de distintos núcleos (1H , ^{13}C y ^{19}F).

3.3 Espectrometría de masas

El cromatograma de la especie $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ tomado en solución de diclorometano (seco) muestra un pico único a un tiempo de retención $t_R = 2,5$ minutos. El ion molecular fue observado en el espectro de masas a una relación masa carga $m/z = 186$.

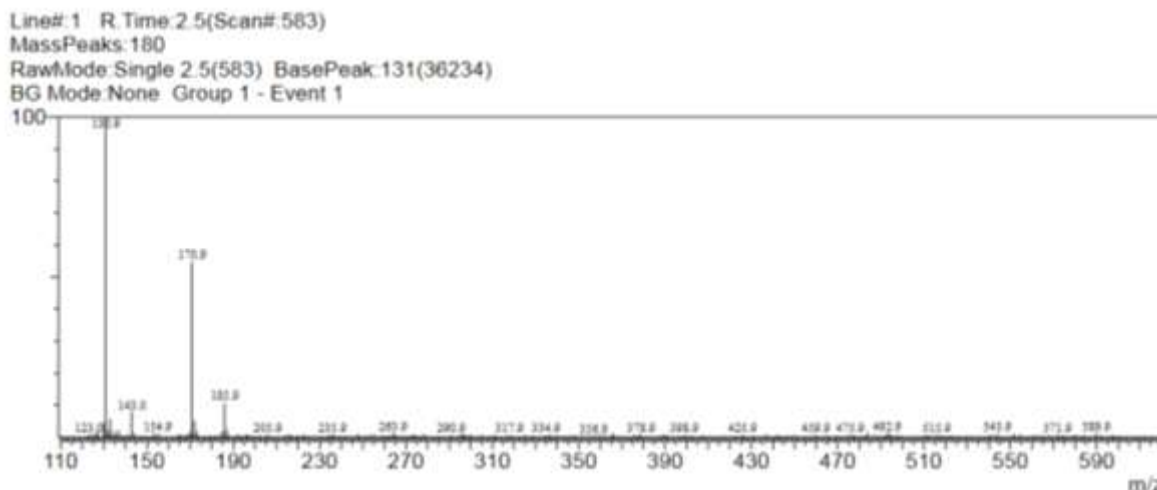
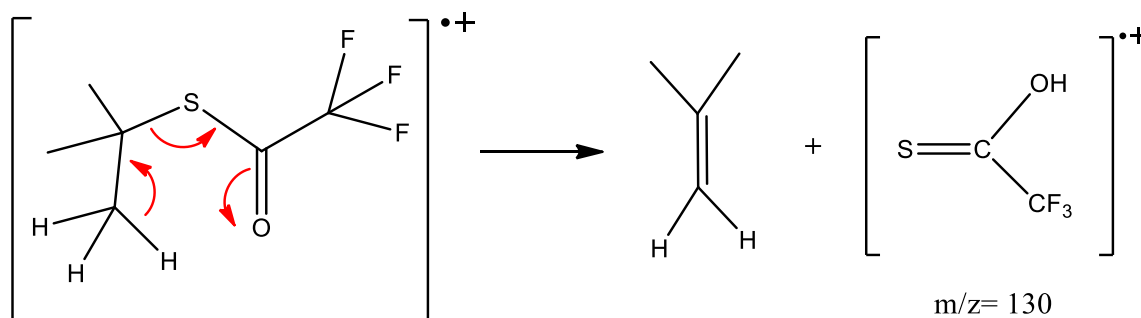


Figura 3.2 Espectro de masas de la molécula de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.

El pico de mayor intensidad en el espectro de masas corresponde al ión con una relación $m/z = 130$ (100) que se origina por la pérdida de una molécula de 2-metil 1-propeno, que puede explicarse mediante un reordenamiento de hidrógeno del tipo Mc Lafferty en la ión molecular por generación del ácido tiocarboxílico (ácido trifluorotioacético), tal como se muestra en el siguiente esquema. El segundo ión observado en orden de intensidad en el espectro de masas corresponde al ion con $m/z = 171$ (15) puede explicarse por la pérdida de un grupo metilo del ión molecular.



Esquema 1. Reordenamiento del tipo Mc Lafferty producido por el H en posición γ al átomo de carbono carbonílico.

3.4 Resonancia magnética nuclear 1H , ^{19}F y ^{13}C

Se midieron los espectros de resonancia magnética nuclear de 1H , ^{19}F y ^{13}C de la sustancia disuelta en $CDCl_3$, resultados que se encuentran resumidos en la **Tabla 3.1**. Se adquirieron dos espectros de ^{13}C desacoplando los núcleos de 1H y ^{19}F vecinos a fin de facilitar la asignación de las señales y determinar los correspondientes valores de constantes de acoplamiento, que también se muestran en la Tabla.

Asignación	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{13}\text{C}$
C=O	-	-	184,5 (38,6)
CF ₃	-	-75,8	116,4 (292,1)
<u>C</u> (CH ₃) ₃	-	-	50,4
CH ₃	1,58	-	29,4 (4,6)

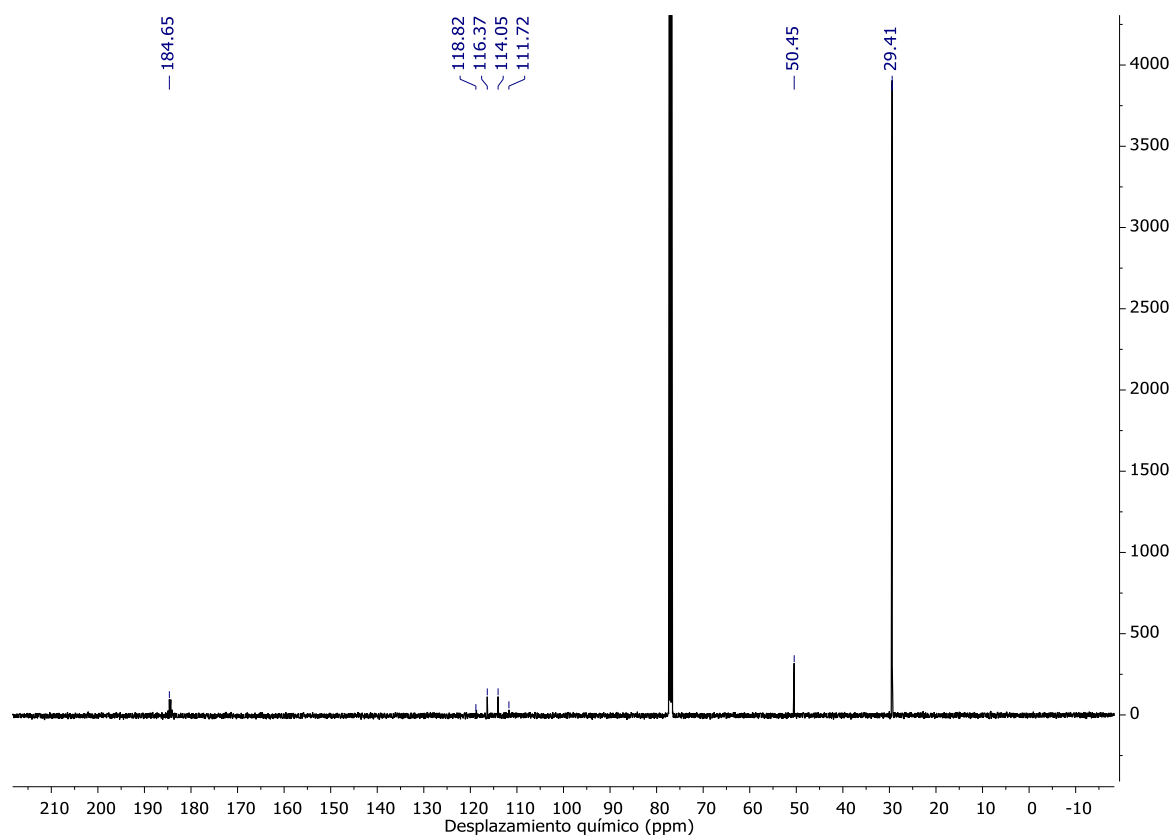
Tabla 3.1. Valores de desplazamientos expresados en ppm de RMN ^1H , ^{19}F y ^{13}C en CDCl_3 .

En el espectro de RMN protónico podemos observar una única señal a $\delta = 1,58$ ppm que corresponde a los hidrógenos del grupo terbutilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**apéndice III, Figura A3 1**).

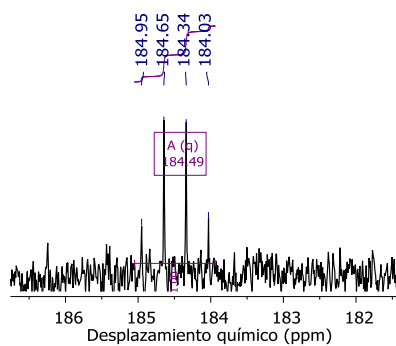
En el espectro de ^{19}F también puede observarse una única señal que proviene del grupo $-\text{CF}_3$ la cual aparece un desplazamiento químico igual a $\delta = -75,8$ ppm (**apéndice III, Figura A3 2**).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (**Figura 3.3a**) se pueden identificar cuatro señales de las cuales dos de ellas presentan desdoblamientos. Las señales que se encuentran a $\delta = 50,4$ y $29,4$ ppm corresponden a los átomos de carbono del grupo terbutilo, la primera al carbono cuaternario y la segunda a los carbonos primarios del grupo metilo. Los grupos de señales que se encuentran en la zona de $116,4$ y $184,5$ ppm corresponden al átomo de carbono del grupo CF_3 y C=O en cada caso. Estas señales se encuentran desdobladas debido al acoplamiento C–F, tal como se muestra en la ampliación del espectro mostrada en las **Figuras 3.3b y c**. Para la señal que aparece a $116,4$ ppm se logra observar un grupo de señales con multiplicidad 4 (cuarteto) cuyo acoplamiento ($J = 292,1$ Hz) se corresponde con el valor de acoplamientos $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ para una distancia de enlace $^1J_{\text{C-F}}$. Y para la señal del C=O (**Figura 3.3c**) el grupo de señales de multiplicidad 4 se condice para los valores observados de acoplamientos a distancias de dos enlaces y es del orden de $38,6$ Hz.

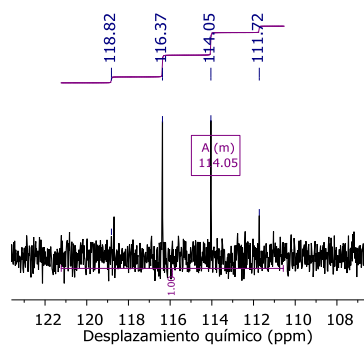
Para el caso del espectro $^{13}\text{C} \{^{19}\text{F}\}$ (**Figura 3.4a**), el desdoblamiento se produce en las señales de $29,4$ ($^1J_{\text{C-H}} = 128,3$ Hz y $^3J_{\text{C-H}} = 4,6$ Hz) y $50,4$ ($^2J_{\text{C-H}} = 8,1$ Hz) ppm y esto se debe al acoplamiento de los átomos de carbono ^{13}C respectivos con los átomos de hidrógeno ^1H . Para este caso encontramos una señal multiplete para el carbono cuaternario del terbutilo (**Figura 3.4b**) y una señal de multiplicidad cuartetos de multipletes para el caso de los carbonos primarios del grupo terbutilo (**figura 3.5c**) originados por acoplamientos con los protones del grupo terbutilo.



(a)

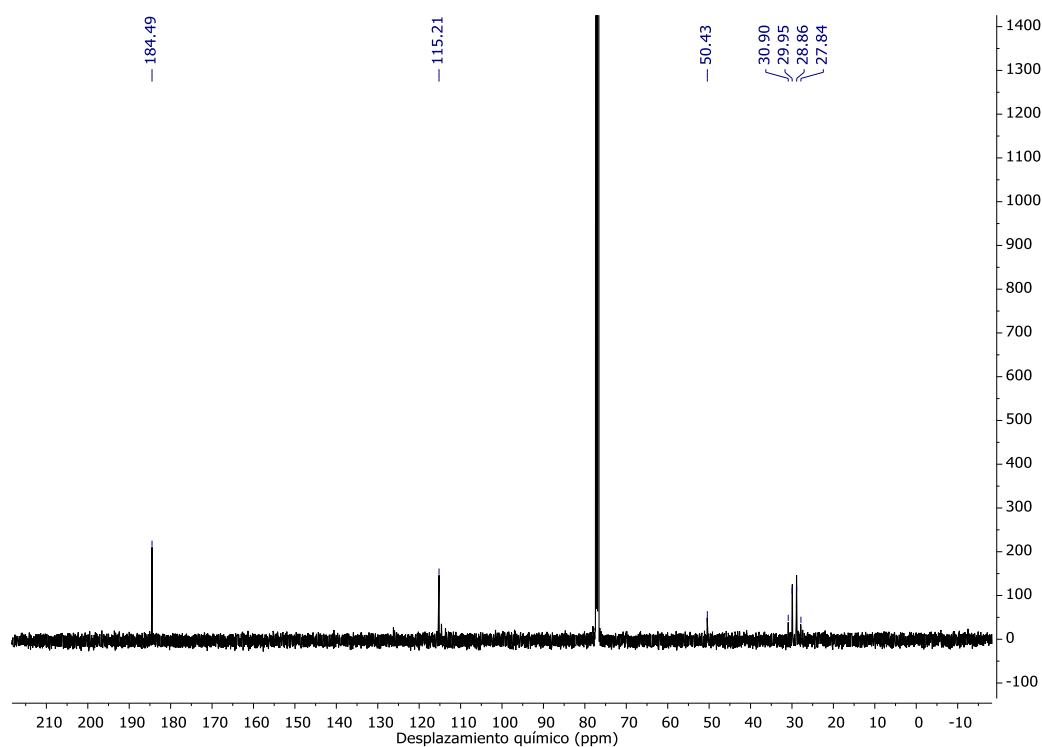


(b)

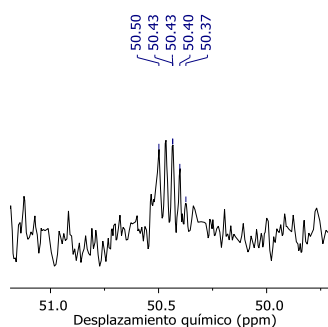


(c)

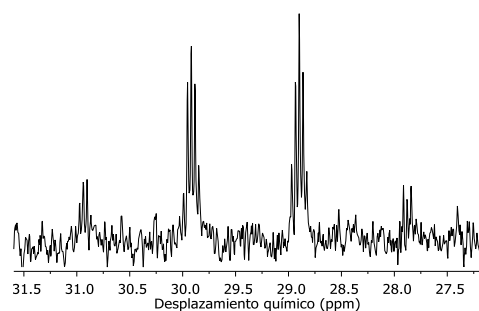
Figura 3.3 a. Espectro de RMN $^{13}C \{^1H\}$; **b y c** zonas amplificadas de desdoblamiento de señal.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4 a. Espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C $\{^{19}\text{F}\}$; **b y c** zonas de desdoblamiento amplificadas.

3.5 Análisis conformacional

Para realizar la búsqueda conformacional se calcularon las curvas de energía potencial alrededor del enlace S-C, optimizando la geometría molecular, para el ángulo diedro (CS–C=O) mantenido a valores fijos entre 0 y 360° en pasos de 36°. Tal como se observa en la **Figura 3.5** las curvas calculadas para la especie mediante el uso de distintos métodos muestra, acorde a lo esperado, dos mínimos en 0° y 180° correspondientes a las formas *syn* y *anti* respectivamente. En este caso, la diferencia energética entre ambas conformaciones fue de 7,93 y 8,05 kcal.mol⁻¹ para el método B3LYP con las bases 6-311++G(d,p) y cc-pVTZ respectivamente.

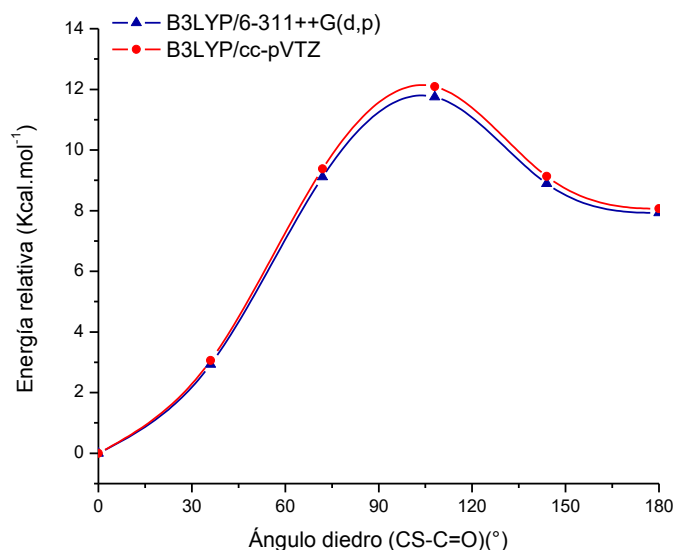
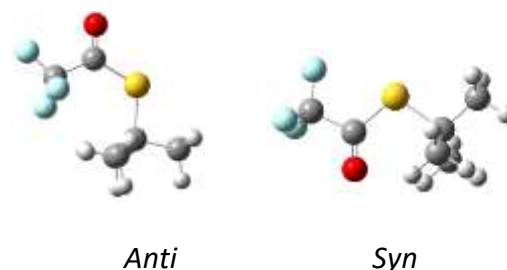


Figura 3.5 Curva de energía potencial para el ángulo diedro (CS-C=O) calculadas con el método B3LYP y las bases 6-311++G(d,p) y cc-pVTZ (izquierda); Conformaciones anti y syn (abajo).



3.5.1 Determinación de la población relativa de las conformaciones teóricamente más estables a 25 °C.

En función de las geometrías encontradas en los mínimos de las curvas de energía potencial se realizaron cálculos para obtener las frecuencias vibracionales y corrección de energía de punto cero con el nivel de aproximación teórica B3LYP y las bases 6-31+G(2df), 6-311++G(d,p) y cc-pVTZ, arrojando valores similares para las diferencias de funciones de estado para cada conformación. Tomando el valor de ΔG° calculado utilizando el método B3LYP/cc-pVTZ (9,12 kcal/mol), mediante la ecuación de Boltzmann se obtiene una población teórica de 99,99 % para la forma más estable a temperatura ambiente, por lo que se espera que sólo la conformación syn estará presente en una muestra de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ a temperatura ambiente.

Método	Parámetro	syn(1)*	anti(1)*
B3LYP/cc-pVTZ	ΔE [Kcal/mol]	0,00	8,05
	ΔG° [Kcal/mol]	0,00	9,12
	Poblaciones a 25°C	99,99	<0

*el valor entre paréntesis corresponde a la degeneración de cada conformación.

Tabla 3.2 Poblaciones teóricas calculadas para las formas syn y anti para el cálculo B3LYP/cc-pVTZ.

3.6 Difracción de rayos X a bajas temperaturas

Fue posible obtener un cristal de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ y su patrón de difracción de Rayos-X a bajas temperaturas. El monocristal fue cultivado a 199,7 K y se mantuvo a 94,0 (2) K durante la recolección de datos. Demás detalles de medida, como así también las tablas de parámetros experimentales y de

refinamiento pueden encontrarse en el **apéndice III (A3 3)** anexo al presente capítulo. Su estructura molecular obtenida se muestra en la **Figura 3.6**.

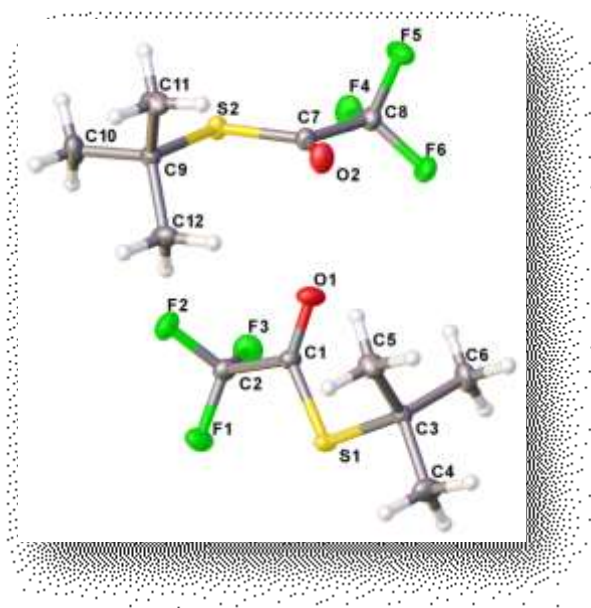


Figura 3.6 Estructura molecular de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ determinada por Rayos-X a bajas temperaturas.

La sustancia cristaliza en el sistema cristalino monoclinico (grupo espacial P_21/c) con parámetros de celda $a= 12,34413$ (7) Å, $b= 11,69960$ (6) Å, $c= 11,73975$ (9) Å, $\beta= 95,4183$ (6)° y $\alpha=\gamma= 90^\circ$. En la celda unidad se encuentran dos moléculas que resultan ser cristalográficamente independientes. En la **tabla 3.3** se muestran algunos de los parámetros más relevantes de la molécula en comparación con los valores arrojados por los cálculos teóricos.

Parámetros ^a	Rayos X		B3LYP/cc-pVTZ
S1-C3/ S2-C9	1,8475 (3)	1,8470(3)	1,8802
C1-S1/S2-C7	1,7315 (3)	1,7360(3)	1,7628
C=O	1,2093 (5)	1,2057(4)	1,2024
C1-C2/C7-C8	1,5502 (5)	1,5494(5)	1,5587
C-F ^b	1,334 (4)	1,333 (5)	1,339
C1-S1-C3/C7-S2-C9	104,733(16)	104,498(16)	104,530
S-C=O	129,16(3)	129,03(3)	128,27
O=C-C2	117,41(3)	117,77(3)	118,19
ϕ (C2-C1-S1-C3)	179,82(2)	179,39(3)	179,97
ϕ (O1-C1-S1-C3)	1,50(4)	-2,83(4)	-0,01
ϕ (C1-S1-C3-C4)	177,23(3)	-176,37(3)	-179,99
ϕ (C1-S1-C3-C5)	60,03(3)	65,42(3)	62,13

^a para la numeración atómica ver la **figura 3.6**, ^b valor promedio de las distancias C-F en Å, ^c ángulos en grados (°).

Tabla 3.3 Parámetros geométricos seleccionados experimentales y calculados para la conformación más estable del $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.

Los cálculos computacionales reproducen aceptablemente los valores de los parámetros geométricos experimentales. Para efectuar las comparaciones con el valor calculado se tomó el valor promedio de los

valores de ambas estructuras cristalográficas en valor absoluto. Como podemos observar, la estructura obtenida presenta una conformación *syn* con un valor de $2,93^\circ$ para el ángulo diedro ϕ (CS-C=O).

En el empaquetamiento cristalino se observan interacciones intermoleculares del tipo $C=O \cdots C=O$, entre los átomos de O1 de una molécula y el C7 otra unidad, con una distancia de contacto $C \cdots O$ de $3,161 \text{ \AA}$ como se observa en la **Figura 3.7** como así también el empaquetamiento. La interacción *carbonilo-carbonilo* indica la donación de un par solitario del oxígeno a un orbital antiligante vacío de un grupo aceptor carbonilo. Este tipo de interacciones también se encuentran presentes en algunos complejos de metales de transición del tipo $M-C=O \cdots C=O$, donde el carbonilo donador tiene naturaleza organometálica^{12,13} o casos donde el donador es un resto orgánico¹⁴. Dichas interacciones resultan interesantes y pueden ser significativas por ejemplo, para la activación catalítica de moléculas pequeñas metálicas que contienen el grupo carbonilo o en el diseño de híbridos orgánicos, materiales inorgánicos, estructuras metálicas orgánicas y otras estructuras extendidas.

El carácter donador o aceptor de los sustituyentes juega un papel fundamental en las distancias de enlace. Puede observarse un ligero acortamiento del enlace carbonilo, $r_{C=O}$, cuando se sustituye el grupo CH_3 (donador) adyacente al mismo por un grupo CF_3 (atractor), como así también un evidente alargamiento del enlace C-C y el acortamiento, aunque leve, en las distancias $S-C(sp^2)$ del $CF_3C(O)SCH_3$ respecto al $CH_3C(O)SCH_3$ mostrando una diferencia de $0,038 \text{ \AA}$. Además se logra evidenciar que en ángulo $O=C-C$ disminuye en aproximadamente 6° mientras que el ángulo $O=C-S$ aumenta en aproximadamente la misma cantidad, con lo cual podemos decir que el enlace $C=O$ se dobla hacia el grupo CF_3 . Esta aproximación entre el grupo $C=O$ y el CF_3 puede deberse a una interacción en el cristal del tipo halógeno-calcógeno^{9,10}, ya que la distancia $F \cdots O$ ($2,738 \text{ \AA}$) es menor a la suma de los radios de Van der Wals ($2,82 \text{ \AA}$) y puede considerarse un contacto. Por otra parte, el efecto donador de electrones del terbutilo se refleja en un aumento en la distancia de enlace $S-C(sp^3)$ respecto al $CH_3C(O)SCH_3$, sin embargo, es menor cuando R' corresponde a un grupo atractor, como se muestra para los casos $CF_3C(O)SCF_3$ y $CF_3C(O)SCH_3$. El efecto estérico y el fuerte carácter donador del grupo voluminoso terbutilo es quizás la característica predominante. El ángulo C-S-C es de $104,733 (16)^\circ$ en la molécula de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ mientras que presenta un valor menor a 100° en los otros casos. Esto explica también la apertura del ángulo $O=C-S$ en 6° respecto al $CH_3C(O)SCH_3$.

En la **Tabla 3.4** se muestran de manera comparativa los parámetros geométricos más importantes de moléculas que contienen el mismo esqueleto sulfenilcarbonilo, es decir $-C(O)S-$.

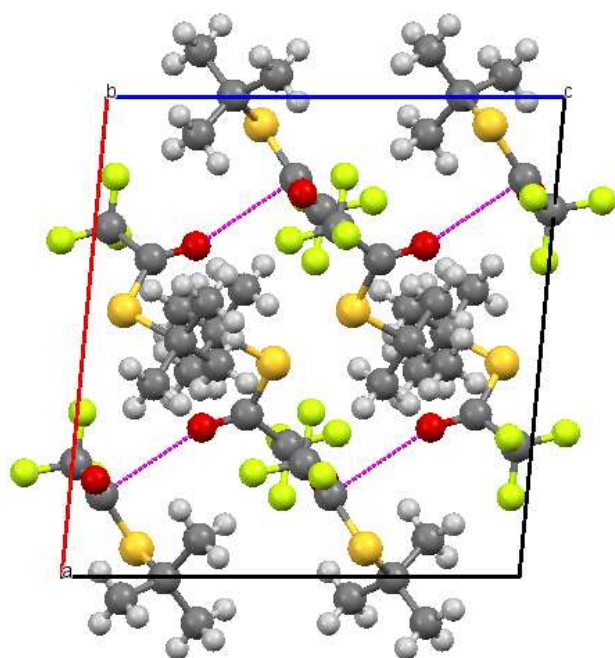
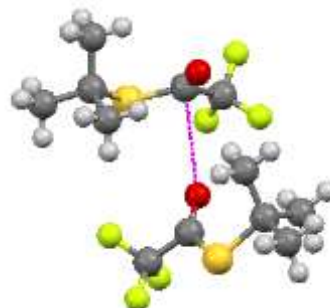


Figura 3.7 Interacciones $C=O\cdots C=O$ (abajo) que gobiernan el empaquetamiento cristalino de la molécula del $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ en su celda (izquierda) vista a lo largo del eje b .



	$CH_3C(O)SCH_3$ ¹	$CF_3C(O)SCH_3$ ²	$CF_3C(O)SCF_3$ ¹¹	$CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ ^a
$r\ C=O$	1,214 (3)	1,206 (6)	1,202 (6)	1,2093 (5)
$r\ C-C$	1,499 (5)	1,527 (5)	1,525 (10)	1,5502 (5)
$r\ S-C(sp^2)$	1,781 (6)	1,743 (14)	1,780 (3)	1,7315 (3)
$r\ S-C(sp^3)$	1,805 (6)	1,807 (16)	1,820 (3)	1,8475 (3)
$\angle\ O=C-S$	122,8 (5)	127,2 (19)	127,1 (15)	129,16(3)
$\angle\ C-S-C$	99,2 (9)	97,5 (13)	99,8 (13)	104,733(16)
$\angle\ O=C-C$	123,4 (8)	116,8 (21)	118,7 (21)	117,41(3)

^a Datos de difracción de rayos X publicados en éste trabajo de tesis.

Tabla 3.4 Parámetros geométricos para moléculas $CH_3C(O)SCH_3$, $CF_3C(O)SCH_3$, $CF_3C(O)SCF_3$ y $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ con esqueleto $-C(O)S-$.

3.7. Espectroscopía vibracional

3.7.1 Espectroscopía FTIR y Raman

El espectro infrarrojo de la muestra en fase gaseosa y líquida fue medido con una resolución de 2cm^{-1} en el rango $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ con un equipo FTIR Bruker IFS 66v, el espectro se muestra en la **Figura 3.8**. En vista de los resultados obtenidos por cálculos químico-cuánticos se ha llevado a cabo un análisis detallado del espectro vibracional para la especie *syn* ya que poblacionalmente no se espera la presencia de otra conformación. Se han calculado las frecuencias teóricas con la aproximación B3LYP y las bases 6-31G(2df) y cc-pVTZ las cuales guardan una buena concordancia con el espectro experimental. Para la asignación de los

modos normales de vibración se han utilizado espectros experimentales conocidos para especies similares. En la **Tabla 3.5** se puede observar los valores obtenidos por la simulación teórica y experimentalmente del espectro infrarrojo del compuesto en cuestión.

Como puede observarse en la **Figura 3.8**, los espectros tomados en la fase líquida y gaseosa son similares en posición e intensidad de señales, con una mejor definición de bandas en el espectro adquirido en fase gaseosa, como es usual. La molécula pertenece al grupo puntual de simetría Cs^1 y se esperan 3N-6 (54 en este caso) modos normales de vibración activos tanto en el Infrarrojo como en Raman, con simetría A' y A'' respecto al plano.

Entre las bandas más intensas del espectro infrarrojo se encuentra la absorción debida al estiramiento carbonílico (C=O) que se encuentra a 1715 cm^{-1} , siendo este un valor esperado para moléculas del tipo. En efecto, valores altos de ν (C=O) se observan normalmente para especies fluoradas, afectadas por la alta electronegatividad átomos de halógeno. Por ejemplo para la molécula de $CF_3C(O)SCF_3$ ³ se observa un valor de frecuencia carbonílica de 1767 cm^{-1} .

Otra de las características notables de este espectro es la presencia de fuertes absorciones en la zona de 1200 cm^{-1} que se deben a los estiramientos ν (CF_3), localizadas en 1282 , 1211 y 1182 cm^{-1} para los estiramientos simétrico y antisimétricos. La señal a 749 cm^{-1} es ocasionada por la deformación del grupo CF_3 . Estos valores son característicos para moléculas que tienen presentes el grupo $CF_3C(O)S-$ en su estructura.

También se observan señales intensas a 948 y 699 cm^{-1} debidas a deformaciones del grupo δ (C-C(O)-S). Por último, y no menos importante, puede observarse la zona del espectro característica de los estiramientos C-H del grupo terbutilo cerca de 3000 cm^{-1} .

¹El grupo puntual de simetría Cs presenta dos elementos de simetría que corresponden a la operación identidad, E y la reflexión en un plano σ_h .

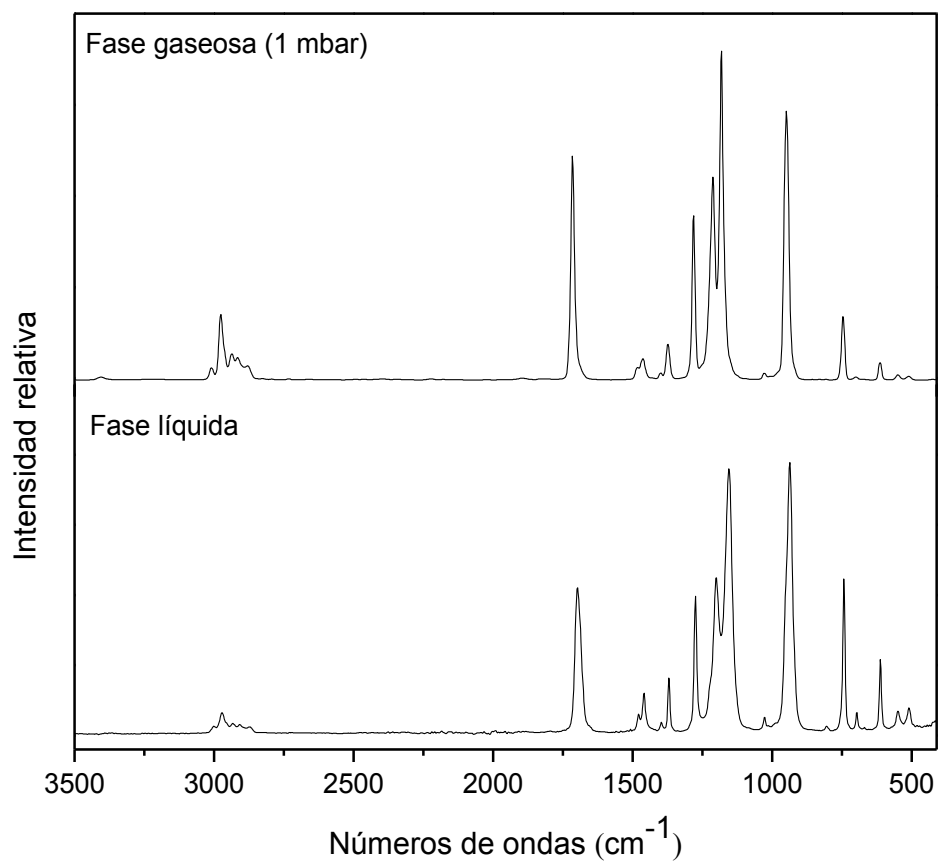


Figura 3.8 Espectro FTIR en fase gaseosa (superior) y líquida (inferior) para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ en la zona de 3500-550 cm^{-1} .

Tabla 3.5 Frecuencias normales de vibración experimentales y calculadas (B3LYP/cc-pVTZ) para las dos formas más estables de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.

<i>Experimental</i>			<i>B3LYP/cc-pVTZ</i>		<i>Asignación propuesta</i>
<i>FTIR_(gas)</i>	<i>Raman_(liq)</i>	<i>Matriz Ar</i>	<i>Syn</i>	<i>Anti</i>	
3010 (w)	3001,1 (vw)	3008,9 (w)	3025,7 (3,8)	3046,9 (2,7)	$\nu_{as} (CH_3)$
2976 (m)	2976,7 (w)	2975,4 (m)	3023,5 (<1)	3037,4 (1,4)	$\nu_{as} (CH_3)$
-	-	2957,8 (w)	2994,2 (8,5)	2999,6 (5,6)	$\nu_{as} (CH_3)$
2937 (w)	2934,1 (m)	2935,8 (w)	2987,3 (14,3)	2990,6 (8,5)	$\nu_{as} (CH_3)$
-	-	2926,6 (w)	2981,9 (<1)	2986,4 (4,2)	$\nu_{as} (CH_3)$
2915 (w)	2909,6 (w)	2911,1 (w)	2981,2 (4,2)	2983,7 (<1)	$\nu_{as} (CH_3)$
-	-	2895,7 (w)	2928,4 (15,2)	2931,1 (13,1)	$\nu_s (CH_3)$
-	-	2885,3 (w)	2922,2 (4,0)	2924,4 (3,1)	$\nu_s (CH_3)$
2877 (w)	2867,9 (vw)	2873,9 (w)	2921,4 (6,4)	2922,3 (4,0)	$\nu_s (CH_3)$
1715 (s)	1695,2 (w)	1705,8 (vs)	1695,5 (93,9)	1698,1 (100)	$\nu (C=O)$
1481 (w)	-	1480,1 (w)	1471,9 (3,5)	1469,5 (2,2)	$\delta_{rocking} (CH_3)$
-	-	1474,9 (w)	1454,8 (2,2)	1455,7 (2,0)	$\delta_{rocking} (CH_3)$
1463 (m)	1448,2 (w)	1466,4 (m)	1447,3 (5,4)	1450,5 (2,5)	$\delta_{rocking} (CH_3) + \delta_{scissoring} (CH_3)$
-	-	1460,1 (m)	1442,1 (<1)	1439,5 (<1)	$\delta_{rocking} (CH_3) + \delta_{twisting} (CH_3)$
-	-	1452,3 (vw)	1437,8 (1,4)	1437,5 (<1)	$\delta_{twisting} (CH_3) + \delta_{scissoring} (CH_3)$
-	-	1427,1 (vw)	1423,5 (<1)	1425,8 (<1)	$\delta_{as} (CH_3)$
1398 (w)	-	1396,3 (w)	1382,2 (1,4)	1388,4 (<1)	$\delta_s (CH_3)$
1373 (m)	-	1368,8 (m)	1356,0 (4,9)	1361,5 (3,5)	$\delta_{as} (CH_3)$
-	-	1361,7 (vw)	1353,8 (5,2)	1357,5 (2,7)	$\delta_{as} (CH_3)$
1282 (s)	1275,3 (w)	1279,5 (s)	1215,4 (44,5)	1222,9 (25,7)	$\nu_s (CF_3)$
-	-	1254,6 (w)	1202,2 (6,4)	1202,4 (4,0)	$\nu (C-C(O)) + \delta (CCC)_{terb}$
-	-	1250,4 (vw)	1200,7 (2)	1197,2 (5,6)	$\delta (CCC)_{terb}$
1211 (s)	-	1209,5 (vs)	1150,8 (76,3)	1159,5 (5,2)	$\nu_{as} (CF_3)$
-	-	1224,6 (m)	1148,6 (31,3)	1144,1 (7,9)	$\delta_s (C-CH_3)$
1182 (vs)	1163,1 (w)	1179,9 (vs)	1131,6 (100)	1102,1 (68,1)	$\nu_{as} (CF_3)$
1032 (w)	1025,1 (w)	1026,3 (w)	1012,1 (<1)	1015,4 (<1)	$\delta_{twisting} (CH_3)$
-	-	1014,4 (vw)	1010,3 (<1)	1008,5 (<1)	$\rho_s (CH_3)$
-	-	988,5 (vw)	943,5 (<1)	942,4 (<1)	$\rho_s (CH_3)$
949 (vs)	934,3 (w)	954,4 (vs)	912,7 (95,3)	917,7 (79,7)	$\delta (S-C(O)-C) + \delta (CH_3)$
-	-	942,5 (s)	905,6 (19,8)	908,5 (<1)	$\nu_{as} (C-CH_3)$
-	-	923,1 (vw)	905,1 (<1)	901,8 (2,1)	$\nu_{as} (C-CH_3)$
-	803,8 (m)	756,3 (vw)	769,8 (<1)	742,5 (<1)	$\nu_s (C-CH_3)$
746 (s)	740,7 (s)	745,1 (s)	715,7 (20)	713,8 (13,9)	$\rho_s CF_3$
699 (w)	-	697,4 (w)	677,5 (1,2)	668,3 (1,6)	$\delta_{oop} (S-C(O)-C)$
613(w)	609,7 (vs)	667,7 (w)	588,5 (3,2)	574,4 (<1)	$\nu (S-C)$
-	570,9 (s)	614,5 (m)	533,9 (<1)	533,9 (4,3)	$\nu (C-S)$
549 (w)	548,8 (m)	547,4 (w)	521,9 (1,6)	494,2 (1,2)	$\delta_{scissoring} (CF_3)$
510 (m)	511,5 (w)	511,5 (w)	490,9 (1,5)	464,1 (<1)	$\delta_{rocking} (CF_3)$
-	-	508,1 (w)	406,2 (<1)	424,8 (<1)	$\delta (CCC)$
-	399,4 (w)	-	386,4 (<1)	397,9 (<1)	$\delta_{rocking} (C-(CH_3)_3)$

-	-	-		381,9 (<1)	388,7 (<1)	ρ_s (C-(CH ₃) ₃)
-	-	-		361,0 (<1)	343,6 (<1)	$\delta_{\text{scissoring}}$ (C-(CH ₃) ₃)
-	305,4 (w)	-		296,1 (<1)	311,8 (1,2)	δ_{twisting} (C-(CH ₃) ₃)
-	280,6 (m)	-		287,0 (2,6)	296,6 (<1)	τ (CSCO)
-	-	-		269,1 (<1)	271,4 (<1)	δ (C-(CH ₃) ₃)
-	-	-		261,3 (<1)	258,2 (<1)	δ (CF ₃) + δ (CH ₃)
-	242,5 (w)	-		250,4 (<1)	247,5 (<1)	δ (CH ₃)
-	-	-		239,5 (<1)	221,1 (<1)	τ (FCCS)
-	-	-		216,3 (<1)	215,1 (<1)	τ (OCSC)
-	191,7 (s)	-		181,8 (1,9)	173,1 (<1)	δ_{oop} (CCSC)
-	155,9 (w)	-		115,3 (<1)	128,2 (<1)	δ_{oop} (CCSC)
-	123,9 (w)	-		91,1 (<1)	80,0 (<1)	τ (CCSC)

3.7.2 Espectroscopia FTIR en matriz de argón a bajas temperaturas

Con la intención de realizar un análisis exhaustivo de las propiedades conformacionales y vibracionales de la molécula, se llevó a cabo el estudio de espectroscopia infrarroja de la sustancia aislada en una matriz de argón a bajas temperaturas. Como ya se ha mencionado en el capítulo de métodos experimentales realizar medidas de espectros FTIR en una matriz inerte y a concentraciones muy diluidas de la especie problema, permite estudiar tanto la presencia de conformaciones como realizar un estudio más detallado de las propiedades vibracionales de la molécula. Esto se logra ya que al utilizar concentraciones del orden de 1:1000 se disminuyen las interacciones intermoleculares logrando ver así los modos puros vibracionales de una “molécula aislada”.

El análisis de poblaciones calculado a temperatura ambiente predice la conformación *syn* como la conformación más estable a esa temperatura. Por lo que se espera que en la medida del espectro FTIR en matriz se observen las absorciones correspondientes a esta conformación. En la **Tabla 3.5** se listan los valores encontrados en el espectro de matrices y en la **Figura 3.9** se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a la medida experimental para la molécula de CF₃C(O)SC(CH₃)₃ aislada en matriz de argón a 10K y el espectro calculado para la forma *syn* con la aproximación B3LYP/cc-pVTZ. En tanto en la **Figura 3.10** se muestran los espectros FTIR medidos en fase gaseosa y en matriz de argón.

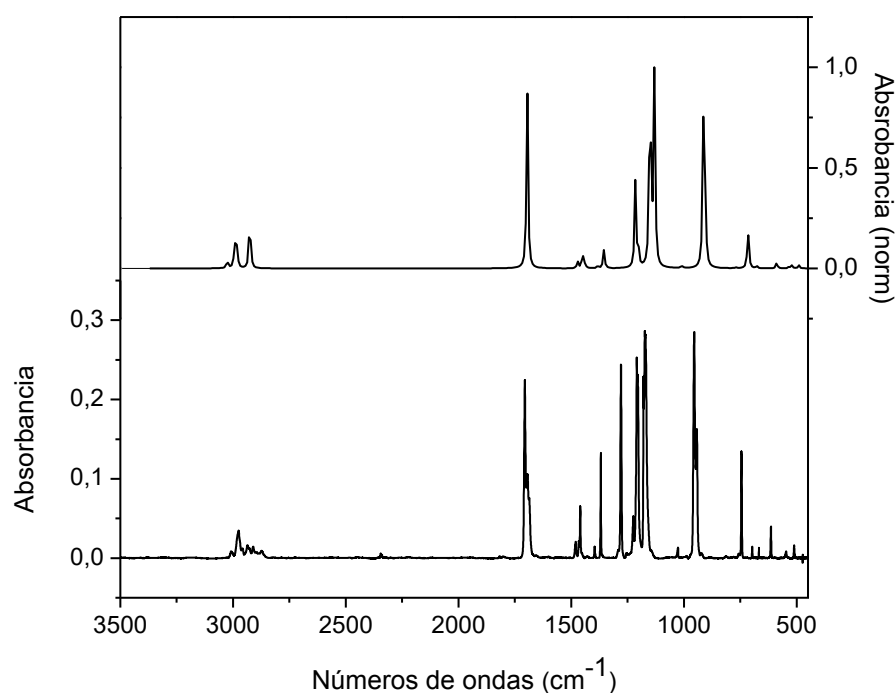


Figura 3.9 Comparación entre el espectro FTIR aislado en matriz de argón a 10 K (resolución $0,5\text{ cm}^{-1}$) (abajo) y el espectro IR simulado de la forma *syn* calculado con la aproximación B3LYP/cc-pVTZ (arriba) para el Trifluorometil tioacetato de *S*-terbutilo.

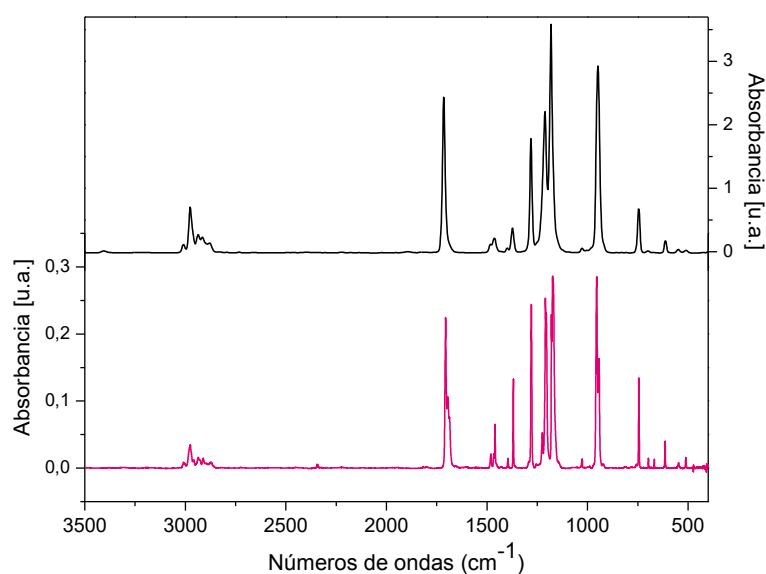


Figura 3.10 Espectro FTIR en fase gaseosa (línea negra) y en matriz de argón (línea rosa) del Trifluorometil tioacetato de *S*-terbutilo.

La zona del estiramiento carbonílico del espectro experimental presenta una banda relativamente ancha donde se definen tres absorciones a $1705,7$, $1694,3$ y $1686,7\text{ cm}^{-1}$.

Dado que, según indican los cálculos poblacionales no se esperan otras conformaciones estables a la temperatura de la experiencia, se adjudican estas absorciones a “sitios de matriz”, esto es moléculas depositadas con distintos entornos de gas argón. Si bien se trata de una propuesta, podría enriquecerse esta afirmación realizando experiencias de matriz cambiando el gas de argón por nitrógeno por ejemplo, modificando de ésta manera el entorno molecular, procedimiento que aún se encuentra en estudio. Otra característica notable es la zona de absorción cercana a los 1200 cm^{-1} correspondientes a los modos de estiramiento del grupo CF_3 antes descritos que presentan patrones de absorción similares al comportamiento teórico.

3.8 Espectroscopía UV-visible en fase gaseosa

Se realizó la medida del espectro UV-Vis del compuesto $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ en fase gaseosa a 0,5 mbar de presión. Tal como se muestra en la **Figura 3.11**, el espectro presenta un máximo de absorción a $\lambda = 238\text{ nm}$ en la zona del ultravioleta medio. La molécula resulta ser, como es de esperarse, una especie fotoactiva.

Para ayudar a la interpretación de estas transiciones se calculó el espectro UV-Vis para la especie en cuestión bajo la aproximación TD-DFT a un nivel B3LYP/cc-pVTZ cuyos resultados calculados se muestran en la **tabla 3.6**. En la **Figura 3.12** podemos observar los diagramas de orbitales moleculares frontera que se ven involucrados en las primeras energías de transición calculados con el nivel de teoría TD-B3LYP y la base cc-pVTZ.

En el espectro se observa la presencia de dos bandas, una ancha e intensa a 238 nm y otra más de menor intensidad a 203 nm. La primera de ellas se asigna a la transición vertical HOMO \rightarrow LUMO del par libre formalmente localizado en el átomo de azufre con simetría π (a'') hacia el orbital antienlazante del $\text{C}=\text{O}$ (par libre $\pi \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{O}}$). Se han encontrado valores similares para esta transición para las moléculas de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}^{15}$ (226 nm), $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCI}$ (236 nm)¹⁵, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (236 nm)³ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ (226 nm)³ entre otras especies. Por otra parte, la banda encontrada a 203 nm en el espectro UV-Vis puede asignarse a una transición OM 47 (HOMO-1) \rightarrow OM 50 (LUMO+1) que corresponde al tránsito del par libre del átomo de oxígeno con simetría σ (a') a un orbital antiligante S-C ($\sigma \rightarrow \sigma^*(\text{S}-\text{C}=\text{O})$). Los valores de fuerza del oscilador (f) calculados para las restantes transiciones son muy bajos, por lo que no se espera observar otra banda en el espectro. Para la asignación de las bandas se consideraron los tránsitos con valores de $f^* > 0,02$.

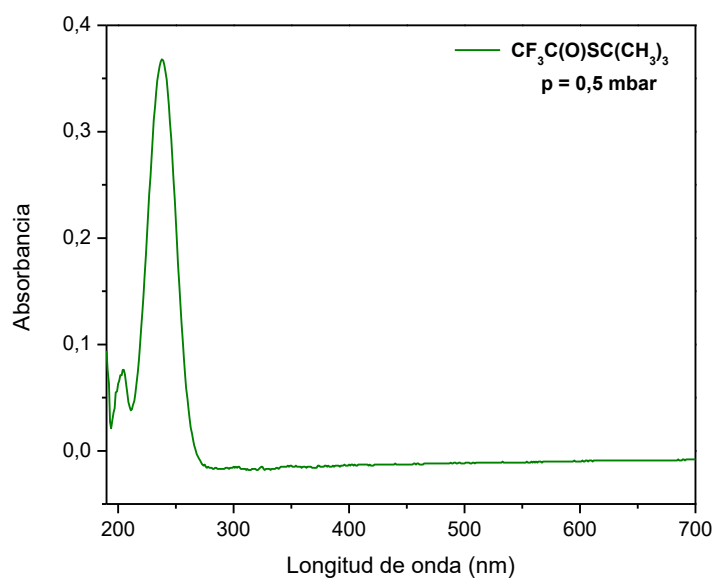
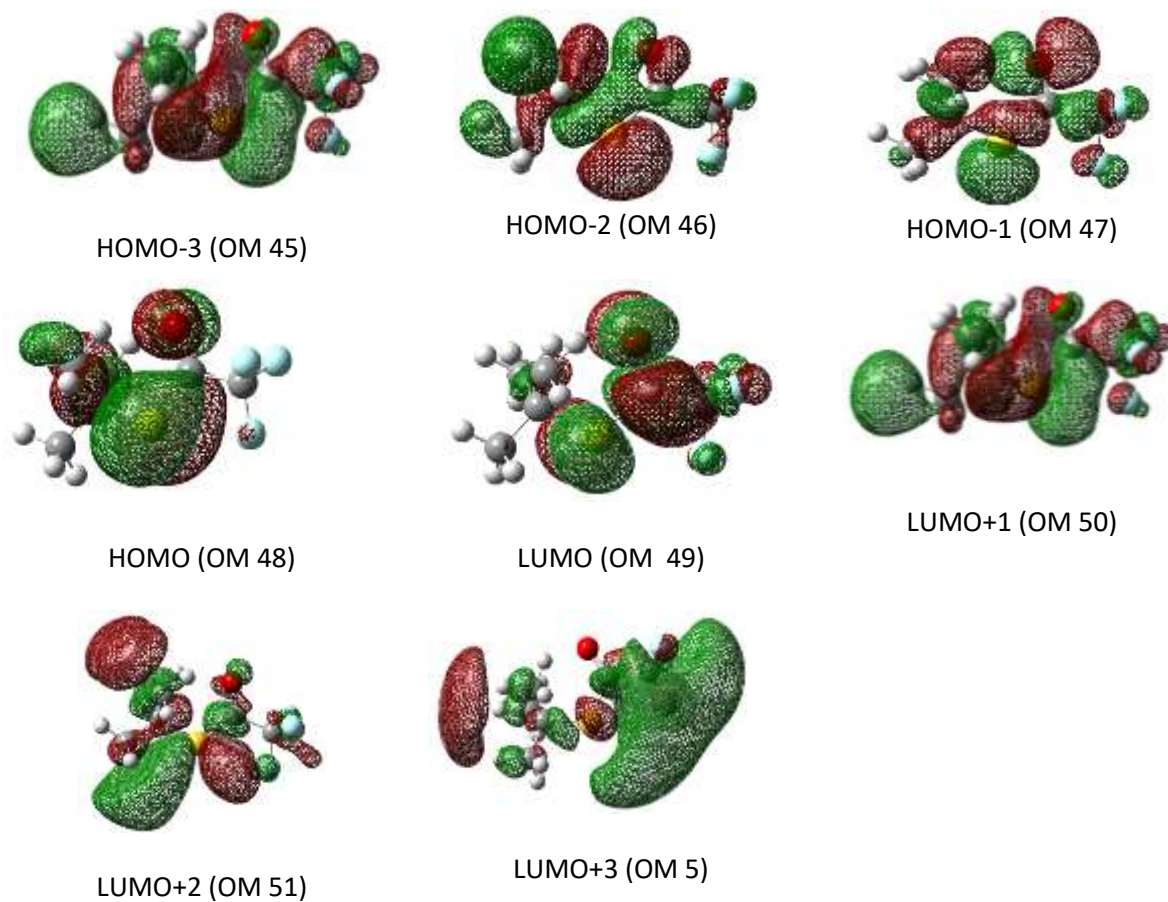


Figura 3.11 Espectro UV-Vis para la molécula de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ experimental tomado a $p=0,5$ mbar.

Figura 3.12 Diagrama de orbitales moleculares de la forma syn del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ calculados con la aproximación TD-B3LYP/cc-pVTZ.



Transición (Contribución %)	E (eV)	$\lambda_{calc}(nm)$	f^*	$\lambda_{exp}(nm)$
47→50 (12) / 47→52 (11)/ 48 → 49 (68)	5,4283	228,4	0,0875	238
47 → 50 (68) /47→51 (10)	6,9079	179,8	0,0204	203

*Fuerza del oscilador.

Tabla 3.6 Transiciones electrónicas experimentales y calculadas (B3LYP/cc-pVTZ) para el $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.

3.9 Fotoquímica de la matriz de argón a bajas temperaturas

Se estudió el comportamiento fotoquímico del trifluorotioacetato de terbutilo aislado en argón. La matriz de este compuesto formada a 10 K fue expuesta a radiación UV-visible de amplio espectro proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión.

La fotoevolución de la muestra se siguió con medidas infrarrojo tomadas a distintos tiempos de irradiación. Se midieron los espectros a tiempos de irradiación igual a 0 (sin irradiar), 0,25, 0,50, 1, 2, 4, 8, 16 y 32 minutos. Tal como se muestra en la **Figura 3.13** podemos notar que la especie es muy fotoactiva ya que con sólo estar expuesta unos pocos minutos a la radiación comienzan a disminuir las bandas originalmente presentes en el espectro sin irradiar a la vez que aparecen nuevas absorciones correspondientes a los productos de fotoquímica. Se evidencia que luego de 32 minutos de exposición a la luz prácticamente todo el compuesto de partida ha fotolizado.

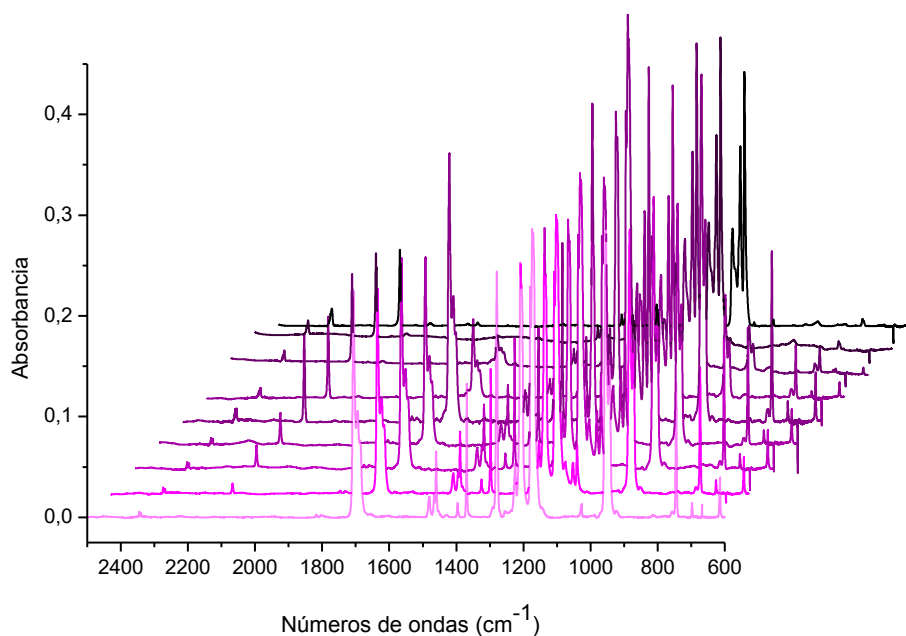


Figura 3.13 Espectros FTIR tomados a tiempos $t= 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16$ y 32 minutos de irradiación de una matriz conteniendo $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ aislado en argón a 10 K.

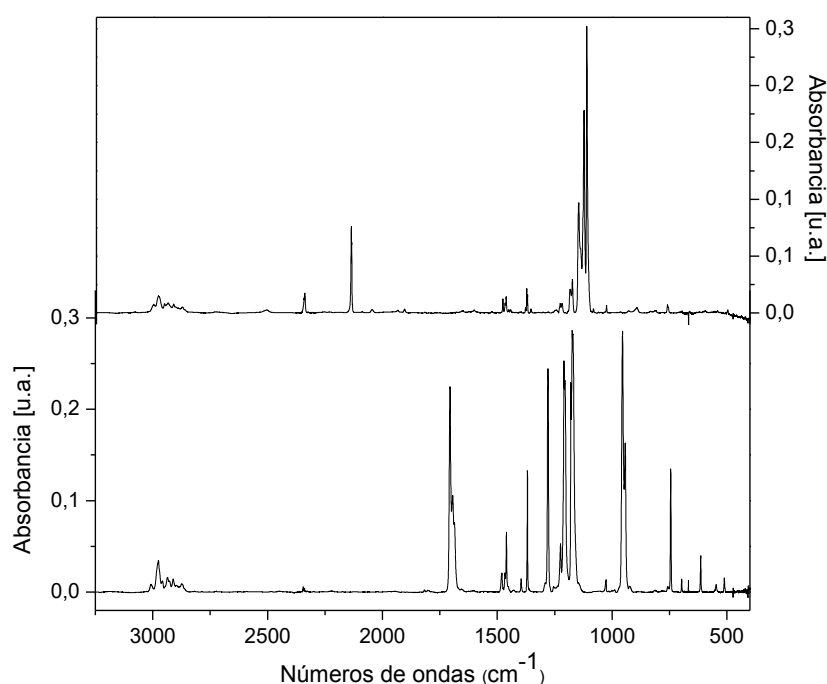
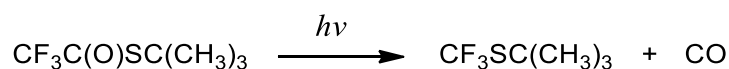


Figura 3.14 Espectros FTIR antes (abajo) y luego (arriba) de 32 minutos de irradiación de una matriz de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ en una relación 1:1000 aislado en matriz de argón a 10 K.

Para conocer la forma en que fotoevoluciona la molécula frente a la radiación, se llevó a cabo un análisis exhaustivo del comportamiento de cada zona del espectro en función del tiempo de irradiación. A continuación se muestran los espectros tomados a distintos tiempos y se explica en detalle algunas de las zonas más importantes. En el **apéndice III** se encuentran la tabla de asignaciones para las moléculas encontradas en la matriz.

En primer lugar, resulta evidente la formación de monóxido de carbono, CO, como producto de la fotólisis, evidenciada por aparición de una absorción a 2140 cm^{-1} que se intensifica con el aumento en el tiempo de irradiación. Las señales observadas a $2091,2$ y $2089,6\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los estiramientos $\nu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ y $\nu(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$ debidos a los isótopos del monóxido de carbono.¹⁶ En las **figuras 3.15 y 3.16** se muestra el cambio en el espectro infrarrojo producido por la irradiación en la región de frecuencias de absorción de la molécula de CO y sus absorciones isotópicas.

Se evaluó entonces la posibilidad de producción del compuesto $(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$ como segundo producto de reacción, según el siguiente esquema:



A fin de corroborar esta hipótesis, se hizo una búsqueda intensiva de reportes previos para el sulfuro mencionado, sin embargo, no existen datos sobre las propiedades vibracionales de la molécula de $(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$ reportados en literatura, por lo cual se procedió a realizar cálculos químico-cuánticos. El espectro calculado utilizando el método de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ se presenta en la **Figura 3.17**. Como

puede observarse, el espectro teórico muestra un aspecto muy similar al observado luego de 32 minutos de irradiar la matriz de argón, sugiriendo la formación del sulfuro $(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$.

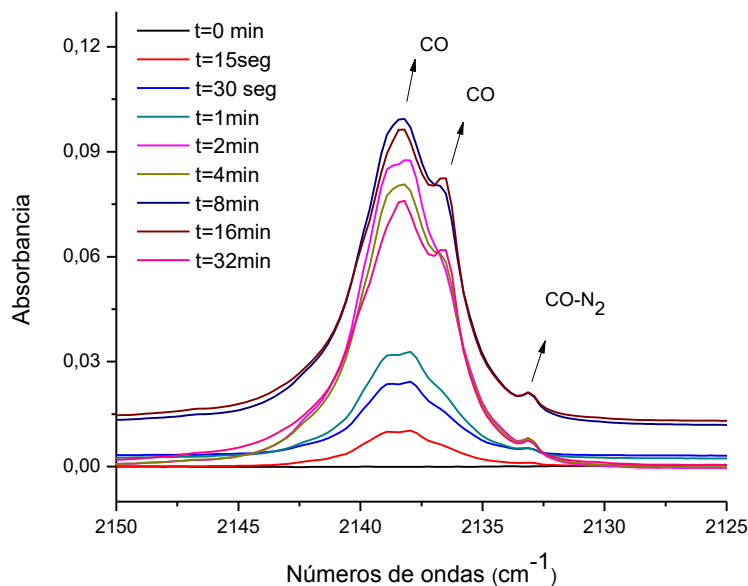


Figura 3.15 Zona de absorción del monóxido de carbono a distintos tiempos de irradiación.

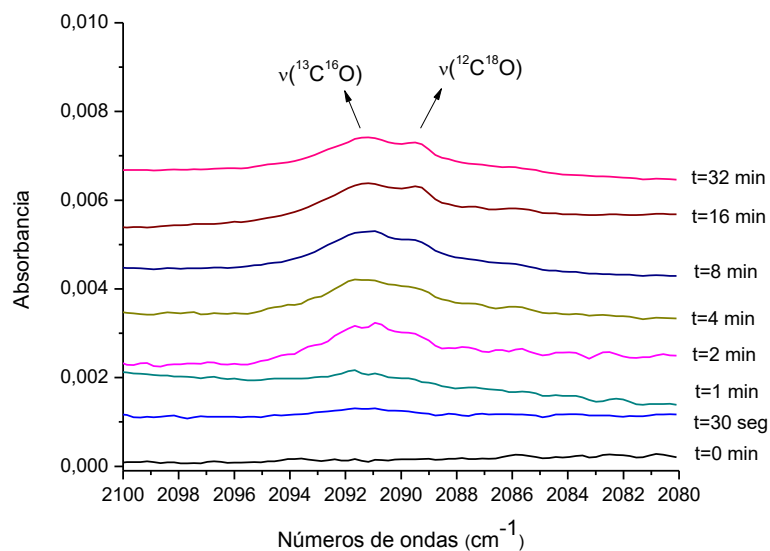


Figura 3.16 Zona de las absorciones isotópicas de la molécula de CO.

Las señales más intensas del espectro encontradas a 1111,6, 1123,4 y 1146,7 cm^{-1} se deben a los estiramientos provenientes del grupo CF_3 . Las absorciones a 496 y 552 cm^{-1} se asignaron a la deformación

del grupo CF_3 y al estiramiento C-S, respectivamente. Finalmente, los modos de deformación del grupo terbutilo se observan en el espectro infrarrojo como una banda muy intensa a 1475 cm^{-1} .

El análisis detallado de la zona carbonílica del espectro, tal como se muestra en la **Figura 3.18**, permite apreciar la aparición de una banda de pequeña intensidad a $2047,9\text{ cm}^{-1}$ característica de la molécula de OCS ¹⁷.

Las bandas que se encuentran a $1934,9$ y $1906,3$ pueden asociarse con la formación de la molécula de $CF_2=O$, junto con una tercera señal encontrada a 965 cm^{-1} , en acuerdo con valores reportados en bibliografía.¹⁸

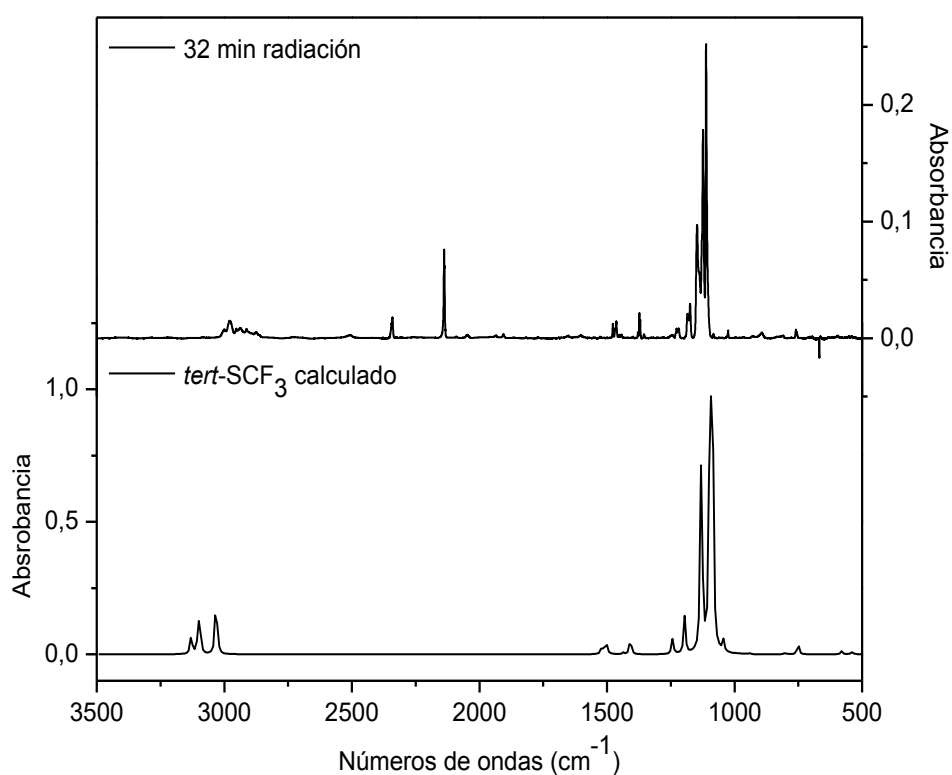


Figura 3.17 Comparación entre el espectro FTIR tomado a 32 minutos de radiación de una matriz 1:1000 (Ar) de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ (superior) y el espectro simulado con la aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ para la especie $CF_3SC(CH_3)_3$.

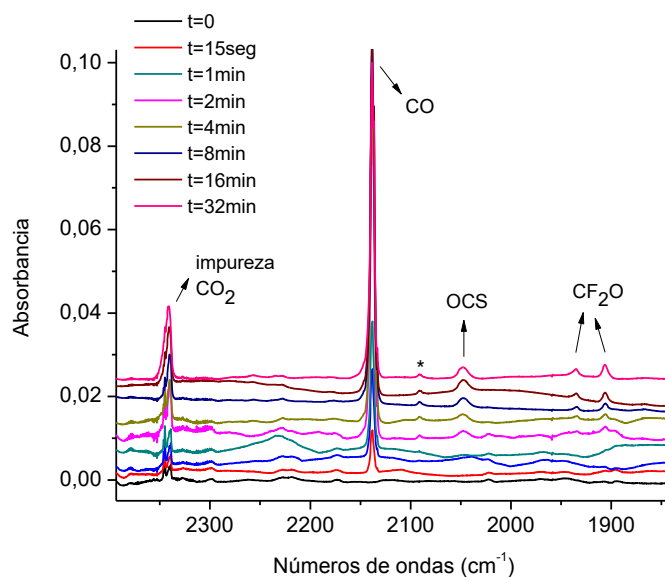


Figura 3.18 Zona carbonílica con el paso del tiempo de fotólisis.

La observación de una banda en 542 cm^{-1} para tiempos prolongados de fotólisis sugiere la formación de un compuesto disulfuro, con su modo de estiramiento ν (S-S) característico. La formación del disulfuro de terbutilo, $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$, puede ser propuesta a partir de la recombinación de radicales $(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$. La observación de una banda poco intensa en 594 cm^{-1} típica de estiramiento ν (C-S) apoya esta hipótesis. Este disulfuro ha sido estudiado previamente en fase líquida^{19,20} y el espectro infrarrojo disponible es coincidente con el calculado en este trabajo de tesis. En la **Figura 3.19** se muestran dichas asignaciones en la zona baja del espectro medido para la matriz.

También, las bandas que se encuentran en la zona media del espectro a 1468, 1444, 1398 y 1355 cm^{-1} respaldan la observación del disulfuro y son debidas a deformaciones antisimétricas (“rocking”) y simétricas (“scissoring”) de los grupos metilo del terbutilo. Como así se asignan las absorciones a 1219 y 1174 cm^{-1} a estiramientos antisimétricos C-CH₃ entre los grupos metilos y el carbono cuaternario.

En las **Figuras 3.20** y **3.21** se muestran los espectros infrarrojos en la zona media de frecuencias ($1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ y $1200\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) obtenidos luego de 32 minutos de fotólisis a partir de estudios en matrices reportados previamente para el radical terbutiltiol, $(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$ ^{21,22}. Las bandas a 2758, 2733, 1452, 1373, 1370 y 1367 cm^{-1} que se observan en el espectro irradiado podrían deberse a la formación de esta especie. Más precisamente, las absorciones a 1452, 1373, 1370 y 1367 cm^{-1} se asignan a los modos de deformación de los grupos metilo.

En la **Figura 3.22** se muestra el comportamiento de la intensidad de absorción en función del tiempo de fotólisis para las principales absorciones producidas durante a irradiación de la matriz. Se seleccionaron bandas característicos para la especie $(\text{CH}_3)_3\text{CSF}_3$, CO y el radical $(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$. Como se evidencia, la cinética de los productos de fotólisis presentan un comportamiento de absorbancia creciente con el tiempo

tratándose en estos casos de la formación de productos estables. Por otro lado, para el radical $(CH_3)_3CS\cdot$ el comportamiento es el típico para especies intermedias, sugiriendo que se forma por fotólisis del precursor y dada su elevada reactividad reacciona en la matriz para generar otros productos de reacción. Se observa entonces un crecimiento y decaimiento de las absorciones de éste radical.

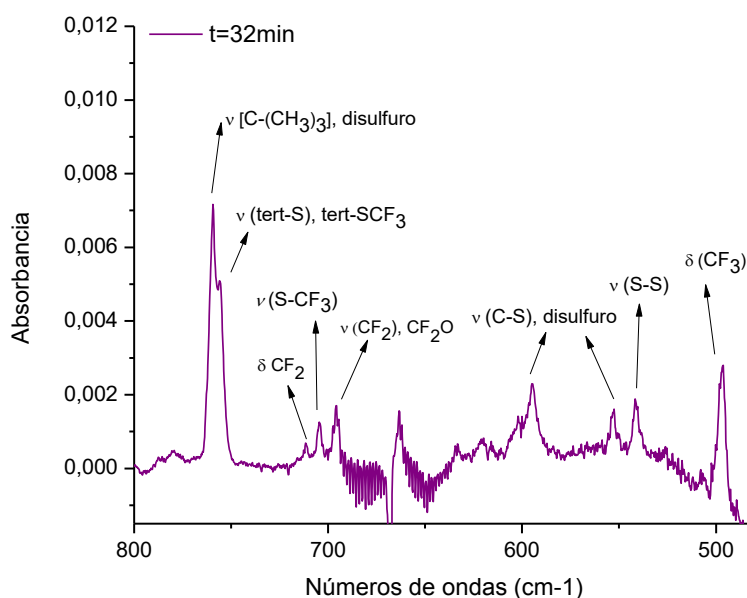


Figura 3.19 Zona baja del espectro FTIR tomado a 32 minutos de radiación.

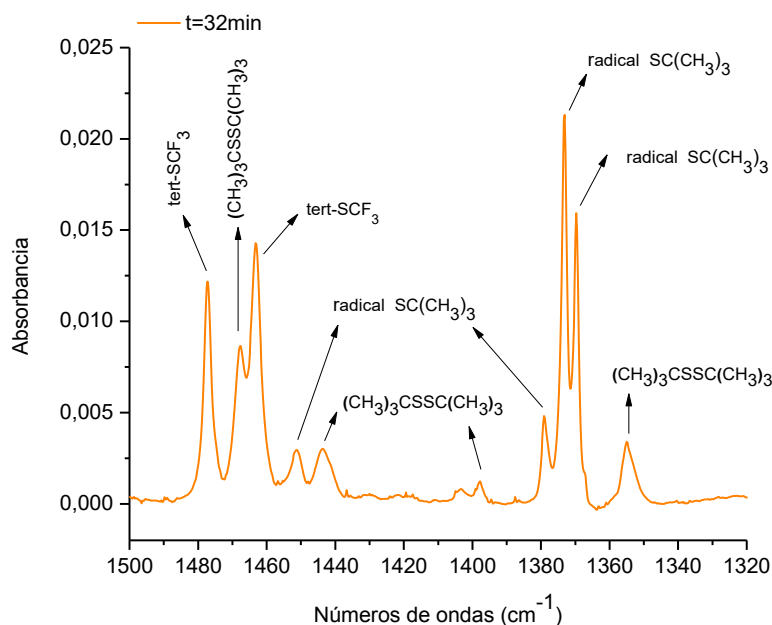


Figura 3.20 Absorciones comprendidas en la zona del espectro FTIR en matriz (Ar) entre 1500-1300 cm^{-1} a tiempo $t = 32$ minutos de experiencia.

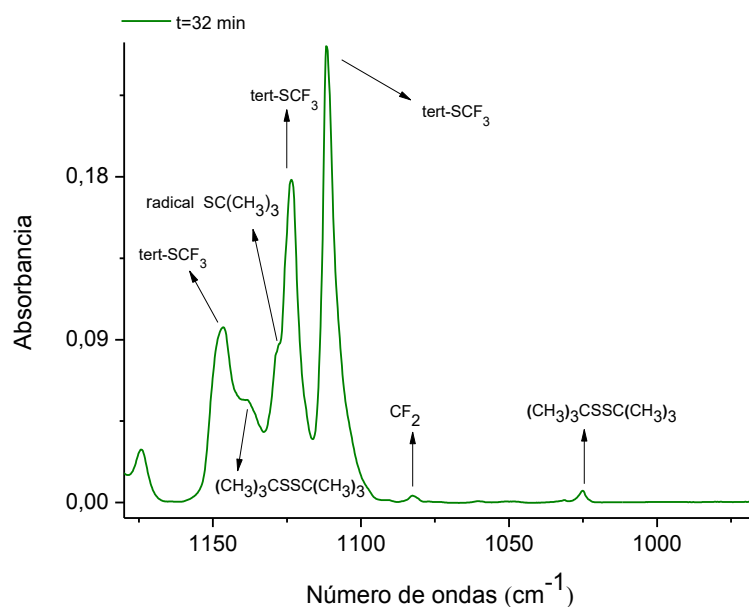
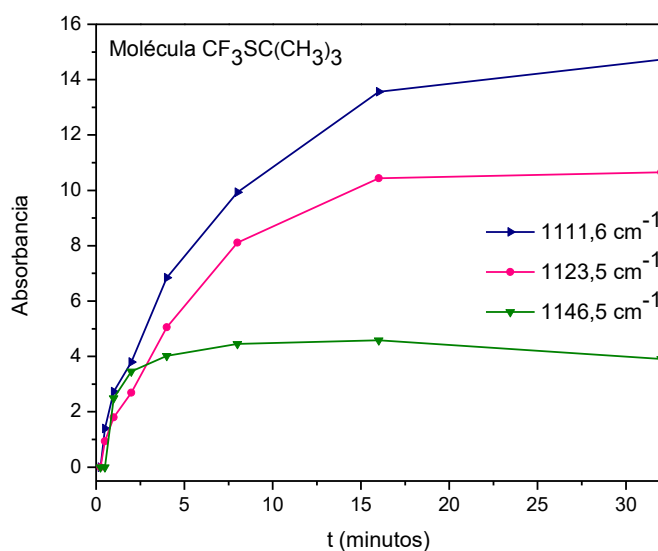
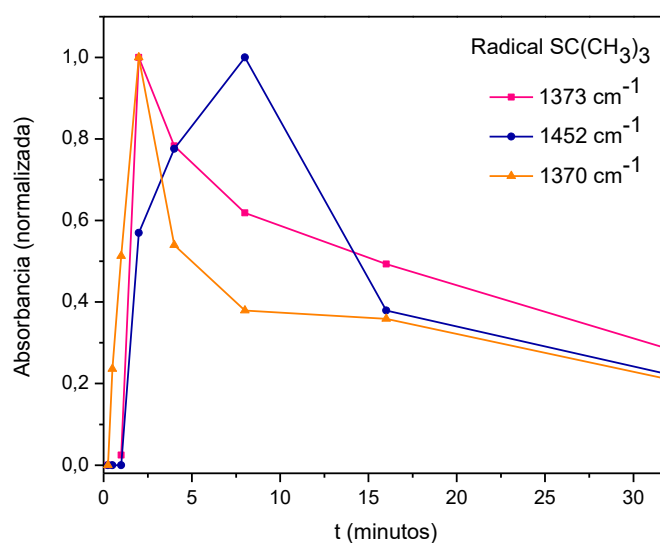


Figura 3.21 Absorciones comprendidas en la zona del espectro FTIR en matriz (Ar) entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ a tiempo $t = 32$ minutos de experiencia.

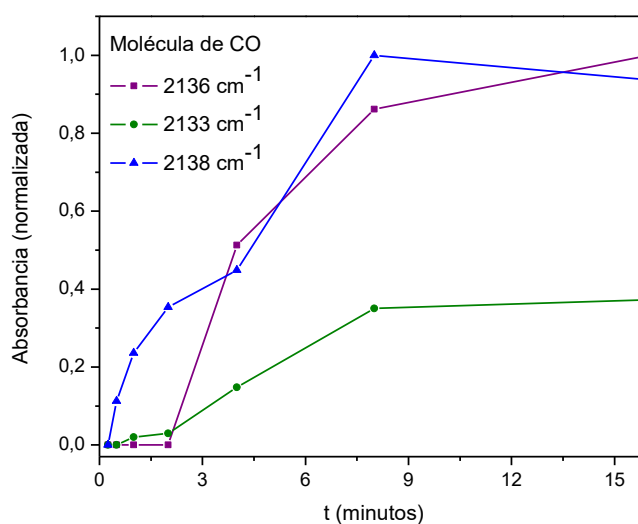
Figura 3.22 Comportamiento en función del tiempo de las absorciones producidas luego de irradiar una matriz de concentración 1:1000 de $(\text{CH}_3)_3\text{CSC}(\text{O})\text{CF}_3$. A) Molécula de $\text{CF}_3\text{SC}(\text{CH}_3)_3$, B) el radical $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ y C) la molécula de CO.



(A)



(B)



(C)

3.10 Conclusión

El trifluorotioacetato de terbutilo, $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$, fue preparado, purificado y aislado. Las propiedades conformacionales, estructurales, y vibracionales se determinaron en base a un análisis detallado del espectro vibracional que incluyó el estudio en matriz de argón a temperaturas criogénicas. Una evaluación en conjunto de los resultados teóricos y experimentales sugiere presencia de la conformación *syn* a temperatura ambiente en la fase gaseosa.

La estructura de la molécula estudiada por difracción de rayos X a bajas temperaturas es coincidente con la conformación *syn* tal como predicen los cálculos arrojando un valor de $2,93^\circ$ para el ángulo diedro ϕ (CS-C=O), cuyo cristal se encuentra estabilizado con interacciones del tipo “carbonilo-carbonilo”.

Por otra parte se estudió la fotoquímica de la especie aislada en matriz de argón. El análisis cinético y espectroscópico de las absorciones en el espectro infrarrojo a distintos tiempos de irradiación sugieren como posibles productos de fotólisis la formación de la molécula de CO y $\text{CF}_3\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ como productos principales, confirmándose espectroscópicamente la presencia del radical $\cdot\text{SC}(\text{CH}_3)_3$, y la formación del disulfuro de terbutilo por combinación de dichos radicales.

3.11 Referencias

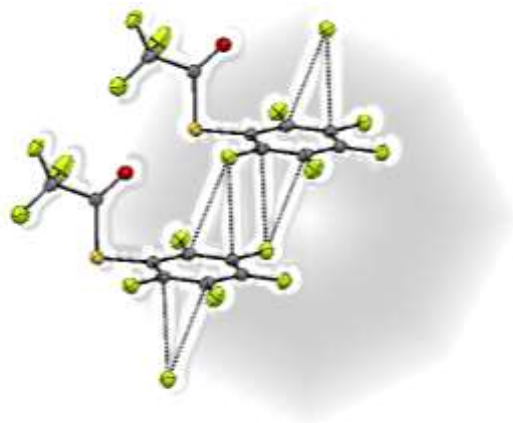
1. Della Védova, C. O., Romano, R. M. and Oberhammer, H. Gas Electron Diffraction Analysis on S-Methyl Thioacetate, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$. *J. Org. Chem.* 69, 5395–5398 (2004).
2. Gobbato, K. I., Della Védova, C. O., Mack, H.-G. & Oberhammer, H. Structures and Conformations of (Trifluoromethyl)thioacetic Acid, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$, and Derivatives $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$ and $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCl}$. *Inorg. Chem.* 35, 6152–6157 (1996).
3. Ulic, S. E., Della Védova, C. O., Hermann, A., Mack, H.-G. & Oberhammer, H. Preparation and Properties of Trifluorothioacetic Acid- S-(trifluoromethyl)ester, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$. *J. Phys. Chem. A* 112, 6211–6216 (2008).
4. Hocking, W. H., The Other Rotamer of Formic Acid, *cis*-HCOOH, *Naturforsch.* 1976, 31A, 1113.
5. Della Védova, C. O., Conformational Study of Monothioformic Acid $\text{HC}(\text{O})\text{SH}$, *J. Raman Spectrosc.* 22, 291–295 (1991).
6. Della Védova, C. O.; Jubert, A.; Piro, O. E.; Varette, E. L.; Aymonino, P. J. Vibrational and thermodynamic properties of fluorocarbonylsulphenylchloride (FCOSCl). *J. Fluor. Chem.* 21, 90 (1982).
7. Jubert, A. H.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J. Theoretical Calculation of the Rotational Barrier, Valence Force Constant and Experimental Electronic Structure Spectrum of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride ($\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$). *Croat. Chem. Acta* 60, 207–213 (1987).
8. Bonner, W. A. A Convenient Synthesis of Acetyl Sulfide. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4270–4271 (1950).
9. Manna, D. and Mugesh, G. Regioselective Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase Mimics: An Unusual Mechanistic Pathway Involving Cooperative Chalcogen and Halogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4269–4279 (2012).

10. Wang, W., Ji, B. & Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond. *J. Phys. Chem. A* 113, 8132–8135 (2009).
11. Hermann, A., Ulic, S., Della Vedova, C., Mack, H.-G. & Oberhammer, H. Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyl disulfanes $XC(O)SSR$ with $X=F, Cl$ and $R=CF_3, CH_3$. *J. Fluor. Chem.* 112, 297–305 (2001).
12. Echeverría, J. Intermolecular Carbonyl...Carbonyl Interactions in Transition-Metal Complexes. *Inorg. Chem.* 57, 5429–5437 (2018).
13. Sparkes, H. A. *et al.* Carbonyl...carbonyl interactions in first-row transition metal complexes. *CrystEngComm* 8, 563–570 (2006).
14. Amit Choudhary, Deepa Gandla, Grant R. Krow, and R. T. R. Nature of Amide Carbonyl-Carbonyl Interactions in Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 7244–7246 (2009).
15. Rochat, W. V & Gard, G. L. Chemistry of trifluorothiolacetic acid and its derivatives. I. *J. Org. Chem.* 34, 4173–4176 (1969).
16. Dubost, H., Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrix, *Chem. Phys.* 12, 139–151 (1976).
17. Lang Valerie I. and Winn John S., Matrix isolated OCS: The high resolution infrared spectra of a cryogenically solvated linear molecule. *J. Chem. Phys.* 94, 5270 (1991).
18. Davis, L. L. and S. R. Matrix Isolation Spectroscopic Study of Tetrafluoroethylene Oxidation. *J. Phys. Chem.* 96, 972 (1992).
19. Sugeta, Hiromu; Normal vibrations and molecular conformations of dialkyl disulfides. *Spectrochim. Acta* 31A, 1729–1737 (1976).
20. Sugeta, Hiromu, A. G. and T. M. Vibrational Spectra and vibrational conformations of dialkyl disulfides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 3407–3411 (1973).
21. Pacansky J., and Chang J. S., Infrared matrix isolation studies on the tbutyl radical. *J. Chem. Phys.* 74, 5539 (1981).
22. Shaffer, T. R. , Tesis Doctoral, Universidad de Regensburg, Germany, (2005).

Capítulo 4

*Trifluoroacetato y trifluorotioacetato de fenilo y
pentafluorofenilo:*

$CF_3C(O)XR$ ($R = -C_6F_5$, $-C_6H_5$ y $X = O, S$)



4.1 Motivación

Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular se conoce que moléculas con fórmula del tipo RC(O)SR', (R = F, Cl, CH₃O, CF₃ y R' = H, CH₃, Cl, CF₃; CF₃C(O)SR', R' = H, CH₃, Cl₃ y XC(O)SCF₃, por ejemplo)^{1,2,3,4,5} pueden presentar dos conformaciones estables alrededor del enlace C-S, *syn* y *anti*, caracterizadas por valores de ángulos diedro δ(C(O)-SR')= 0° y δ(C(O)-SR')= 180°, respectivamente. La conformación *syn* predomina ampliamente en todos los casos por lo que se puede hablar de transferibilidad conformacional. Algunos compuestos de la familia presentan un comportamiento peculiar, por ejemplo CH₃OC(O)SCl³ alcanza una notable contribución de la forma *anti* (28 %) mientras que para FC(O)SCl⁶ y FC(O)SCF₃ la contribución del rotámero menos estable presenta un valor de alrededor del 10%. En la **Figura 4.1** se muestra una representación esquemática de ambas formas teniendo en cuenta que cuando X=O sólo la forma *syn* es la detectable experimentalmente.

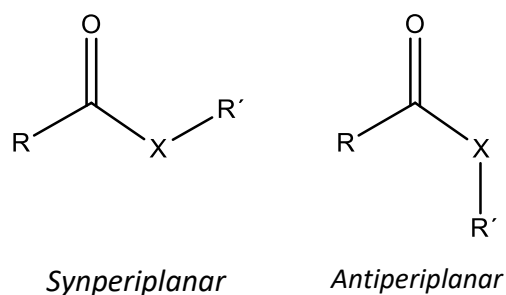
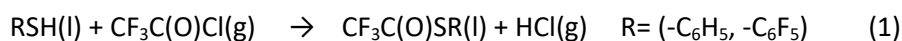


Figura 4.1 Conformaciones *syn* y *anti* para compuestos de fórmula RC(O)XR', X=O,S.

En este capítulo se expone en detalle la síntesis, caracterización y estudio estructural y conformacional para tres especies CF₃C(O)XR (X = O, S y R= C₆H₅ y C₆F₅) pertenecientes a esta familia de oxo y tioésteres. A pesar de la gran cantidad de estudios experimentales y teóricos relacionados con la estabilidad conformacional de ésteres^{1,3-5,7,8}, los motivos de la preferencia general de las formas planas *syn* y *anti*, no se comprenden totalmente. En este contexto, existen pocos trabajos reportados donde se abarque comparativamente a pares de compuestos ésteres y sus análogos tioésteres, de manera de entender el efecto del átomo calcógeno central en la preferencia conformacional alrededor de los grupos -C(O)X-R. Además, trabajos reportados donde se analizan la reactividad de las funciones éster rara vez consideran el estado de la conformación preferencial, aunque es posible que la disposición espacial del marco molecular puede tener un papel importante en la vía de reacción. El grupo funcional éster es de gran importancia en síntesis orgánica, y es el grupo funcional de varias estructuras de interés biológico, como lípidos e intermedios de procesos catalizados por enzimas. En ese sentido, decidimos estudiar mediante cálculos ab initio como así también en términos vibracionales y estructurales, el efecto del sustituyente arilo en la estructura y en la estabilidad relativa de los isómeros conformacionales de derivados trifluoroacetato y trifluorotioacetato de fenilo.

4.2 Estrategia de síntesis

Las especies estudiadas en el presente capítulo fueron preparados siguiendo el método general⁹ para la síntesis de compuestos sulfenilcarbonílicos, $-\text{SC}(\text{O})-$, que consiste en la reacción entre un cloruro ácido y el correspondiente mercaptano, según la siguiente ecuación:



El trifluoroacetato de pentafluorofenilo y el cloruro de trifluoroacetilo fueron adquiridos en forma comercial (Sigma-Aldrich) ó, este último, sintetizado¹⁰ a partir de ácido trifluoroacético $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ y pentacloruro de fósforo, PCl_5 . Dichos compuestos fueron manipulados en una línea de vacío equipada con llaves de PTFE (válvulas Young) y juntas de vidrio esmeriladas correctamente engrasadas, especialmente en este caso dada la alta toxicidad, corrosividad y mal olor, característico de los mercaptanos.

4.2.1 Síntesis de trifluorotioacetato de pentafluorofenilo, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{F}_5$ (PFFTTA)

Se colocaron 6 mmoles de $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ (Fluorochem) en un tubo de vidrio de 93 cm^3 de capacidad con llave Young y se condensaron sobre dicho reactor un poco más que la cantidad estequiométrica de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (Sigma-Aldrich) a -197°C . Luego se calentó lentamente hasta que el reactor alcanzó la temperatura de -20°C . Después de unos minutos, se llevó a un baño de glicerina y se calentó en forma moderada a 50°C durante 48hs. La reacción se completó luego de ese período y se llevó a cabo una destilación a presión reducida para remover los compuestos volátiles, manteniendo el reactor en un baño a -100°C , obteniéndose de esta manera el compuesto esperado. La especie resultó ser líquida, de aspecto incoloro.

4.2.2 Síntesis de trifluorotioacetato de fenilo^{11,12,13}, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_5$ (FTTA)

Para la síntesis de éste compuesto se adicionaron 10 mmoles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (Sigma-Aldrich) en un tubo de vidrio de 90 cm^3 de capacidad con llave Young y se condensó sobre el mercaptano una cantidad en exceso de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (Sigma-Aldrich) a -197°C , de la misma manera que se llevó a cabo la reacción anterior. Luego se calentó lentamente hasta que el reactor alcanzó la temperatura de -20°C . Después de unos minutos, se llevó a un baño de glicerina y se calentó en forma moderada a 50°C durante 72hs.

La reacción se prolongó con respecto a la anterior y se obtuvo el producto deseado en proporción mayoritaria (rendimiento 90%). Cabe destacar que se escogió realizar la reacción aumentando el tiempo y no elevando la temperatura para desfavorecer la formación del disulfuro de difenilo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5$. La reacción se completó luego de 72hs y se llevó a cabo una destilación a presión reducida para remover los compuestos volátiles con un baño a -100°C , obteniéndose de esta manera el compuesto esperado en el reactor como un líquido incoloro de olor fétido.

4.2.3 Trifluoroacetato de pentafluorofenilo, $CF_3C(O)OC_6F_5$, (PFFTFA)

El PFFTFA fue adquirido de manera comercial (Sigma-Aldrich) y purificado a presión reducida en línea de vacío mediante la técnica de destilación “trampa a trampa”.

4.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

Las síntesis fueron monitoreadas a través de un cromatógrafo de gases cuya detector es un espectrómetro de masas usando el método de ionización por impacto de electrones. En ambos casos se utilizó como solvente cloroformo.

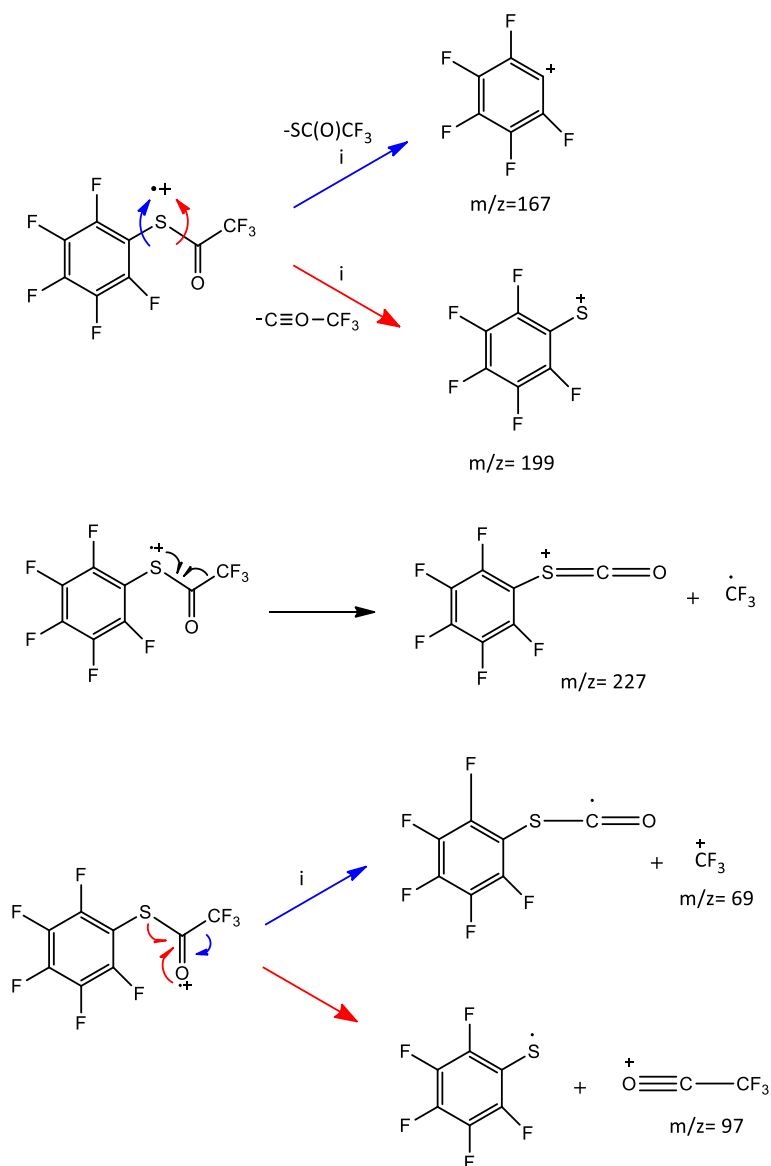
4.3.1 Trifluorotioacetato de pentafluorofenilo (PFFTFA)

La especie $CF_3C(O)SC_6F_5$ presenta un cromatograma con un único pico a un tiempo de retención de $t_R = 4,7$ minutos, detectándose en el espectro de masas el pico molecular $[M]^+$ a $m/z = 296$. El espectro de masas fue obtenido utilizando impacto electrónico y fue medido en solución de cloroformo en concentración aproximada de 100 ppm. A continuación, en el **Esquema 1**, se muestran los mecanismos de ruptura que explican la formación de los principales fragmentos del espectro de masas. Cabe aclarar que no se han encontrado reportes de esta especie en bibliografía por lo que consideramos que se trata de un compuesto nuevo.

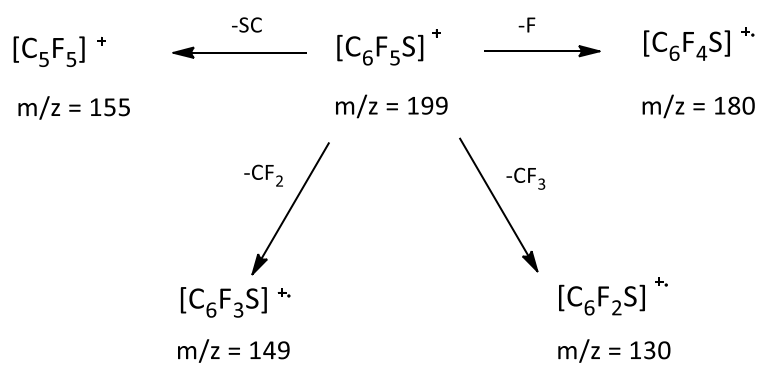
Las señales del espectro de masas a $m/z = 155, 148$ y 130 han sido también encontradas en los espectros de otras moléculas conteniendo el grupo pentafluorotiofenilo.¹⁴ Por ejemplo, en el espectro de masas del disulfuro de dipentafluorofenilo, $C_6F_5SSC_6F_5$, el ión $[C_6F_5S]^+$ es el pico más intenso, una relación $m/z = 199$. A su vez, la formación del ión $[C_5F_5]^+$ ($m/z = 155$) sugiere la posterior pérdida de la molécula de CS. Las pérdidas de F, CF_2 y CF_3 a partir de este ión dan origen a la formación de los iones $[C_6F_4S]^+$, $[C_6F_3S]^+$ y $[C_6F_2S]^+$, generando los fragmentos con $m/z = 180, 149$ y 130 , respectivamente, tal como se muestra en el **Esquema 2**.

4.3.2 Trifluorotioacetato de fenilo (FTTA)

La síntesis de la molécula de $CF_3C(O)SC_6H_5$ también fue monitoreada por medio de la cromatografía gaseosa con detección de espectrometría de masas, obteniéndose un único pico en el cromatograma a un tiempo de retención igual a $t_R = 5,4$ minutos y en el espectro de masas un pico molecular que aparece con una relación masa/carga igual a $m/z = 206$. El cromatograma y respectivo espectro de masas pueden encontrarse en el apéndice. Las principales señales obtenidas en el espectro de masas se encuentran en buen acuerdo con los valores reportados en el artículo de Stephen M. Rappaport y colaboradores¹⁵.



Esquema 1. Mecanismos de fragmentación propuestos para la molécula de PFFTTA.



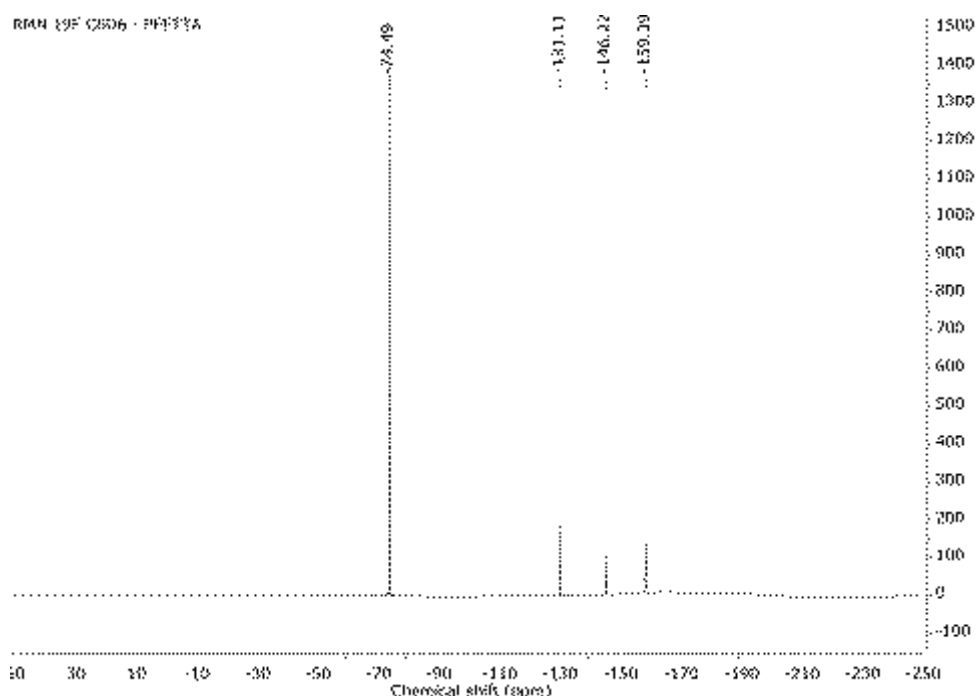
Esquema 2. Fragmentaciones del ión $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S}]^+$

4.4 Espectros de resonancia magnética nuclear 1H , ^{19}F y ^{13}C

4.4.1 Trifluorotioacetato de pentafluorofenilo (PFFTTA)

Los espectros de RMN de ^{19}F y ^{13}C de $CF_3C(O)SC_6F_5$ fueron tomados a temperatura ambiente. Para ello se realizó una dilución de la muestra en benceno y cloroformo deuterados, respectivamente, y se colocaron fracciones en tubos de vidrio de 4 mm de diámetro.

En el espectro de ^{19}F que se muestra en la **Figura 4.2** se observan cuatro señales correspondientes a los 4 tipos de átomos de flúor químicamente distintos. La señal de mayor intensidad corresponde al grupo CF_3 de la molécula de $CF_3C(O)SC_6F_5$ y aparece a $\delta = -74,50$ ppm. Las siguientes tres señales corresponden a los átomos de flúor del anillo aromático en las posiciones orto, para y meta respectivamente, a medida que nos desplazamos hacia la derecha en el espectro. Las señales son $\delta = -131,12$ (m, 2F, $J = 20$ Hz, *orto*-F), que se observa en la **Figura 4.2a**, $-146,36$ (tt, 1F, $J = 20$ Hz, *para*-F) como un triplete de triplete en la **Figura 4.2b** y $-159,44$ (m, 2F, $J = 17$ Hz, *meta*-F) ppm que corresponde a la señal que se muestra en la **Figura 4.2c**. La información encontrada en bibliografía para especies similares reproduce los corrimientos esperados para los átomos de flúor en las posiciones *orto*, *para* y *meta*. Por ejemplo, para el pentafluorofenil-(4-feniltiocarboniltio-4-cianovalorato)¹⁶ los valores para dichos corrimiento son de $-152,88$, $-157,69$ y $-162,28$ ppm y las constantes de acoplamiento del orden de los 20 Hz.



(a)

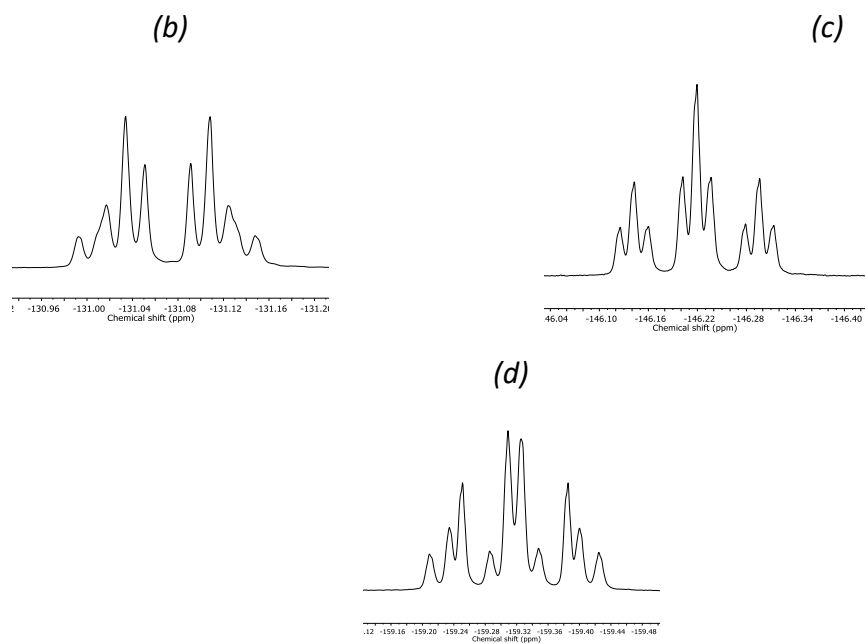


Figura 4.2. a) Espectro RMN ^{19}F de la molécula $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{F}_5$ las figuras b), c) y d) corresponden a las señales que aparecen a -131,12, -146,36 y -159,44 ppm.

^{19}F (ppm)	Asignación
-74,50 (s)	CF_3
-131,12 (m, 21)	orto-F
-146,36 (tt, 20)	para-F
-159,44 (m, 17)	meta-F

Tabla 4.1 Corrimientos observados para el espectro de ^{19}F para la molécula de PFFTTA.

4.4.2 Trifluorotioacetato de fenilo (FTTA)

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{13}C del FTTA fueron tomados a temperatura ambiente, para ello se realizó una dilución de la muestra en cloroformo deuterado utilizando como porta-muestra tubos de vidrio de 4 mm de diámetro. Las señales de los espectros con su respectiva asignación pueden encontrarse en la **Tabla 4.2** y los espectros se pueden encontrar en el apartado respectivo a este Capítulo.

Asignación	$\delta\ ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta\ ^{19}\text{F}$ (ppm)	$\delta\ ^{13}\text{C}$ (ppm)
C=O	-	-	183,3 (q, $^2J_{\text{FC}}=40$)
CF_3	-	-74,85	115,9 (q, $^1J_{\text{FC}}=291,8$)
Orto	-	-	130,8
Meta	7,5 (m)	-	129, 9
Para	-	-	123, 05
C-S	-	-	134,55

Tabla 4.2. A la izquierda, valores y asignación de los corrimientos químicos de la molécula de FTTA para los espectros de RMN ^1H , ^{19}F y ^{13}C .

En el espectro de RMN 1H encontramos una señal intensa multiplete la zona de $\delta = 7,5$ ppm que corresponde a los hidrógenos del anillo aromático. También se observó una señal singlete a 3,46 ppm que corresponde al átomo de hidrógeno de una pequeña impureza de tiofenol, compuesto utilizado como reactivo de partida. En cuanto al espectro del núcleo de ^{19}F notamos una única señal a $\delta = -74,85$ ppm que confirma la presencia del grupo $-CF_3$ en la estructura molecular.

Por último, se midió el espectro de RMN ^{13}C (**Figura 4.3**) el cual presenta 5 señales que corresponden a la especie en cuestión y otro grupo de señales de baja intensidad que corresponden a impurezas o de la descomposición de la muestra. La señal más característica del espectro corresponde a un cuarteto a $\delta = 183,3$ ppm ($q, {}^2J_{FC} = 40$ Hz), asignada al carbono del grupo $C=O$. El valor de acoplamiento se corresponde con el valor de acoplamiento $C-F$ a un segundo enlace, que en general son del orden de las decenas de Hz. Una segunda señal de la misma multiplicidad (cuarteto) aparece a $\delta = 115,9$ ppm, asignada al carbono del grupo $-CF_3$ ($q, {}^1J_{FC} = 291,8$ Hz) cuyo valor de constante de acoplamiento es característico para carbonos unidos directamente a átomos de flúor. Las demás señales que se encuentran a $\delta = 134,5$, 130,8 y 129,9 ppm corresponden a átomos de carbono en las posiciones orto, meta y para del anillo aromático y la señal a $\delta = 123,0$ ppm corresponde al carbono unido directamente al átomo de azufre.

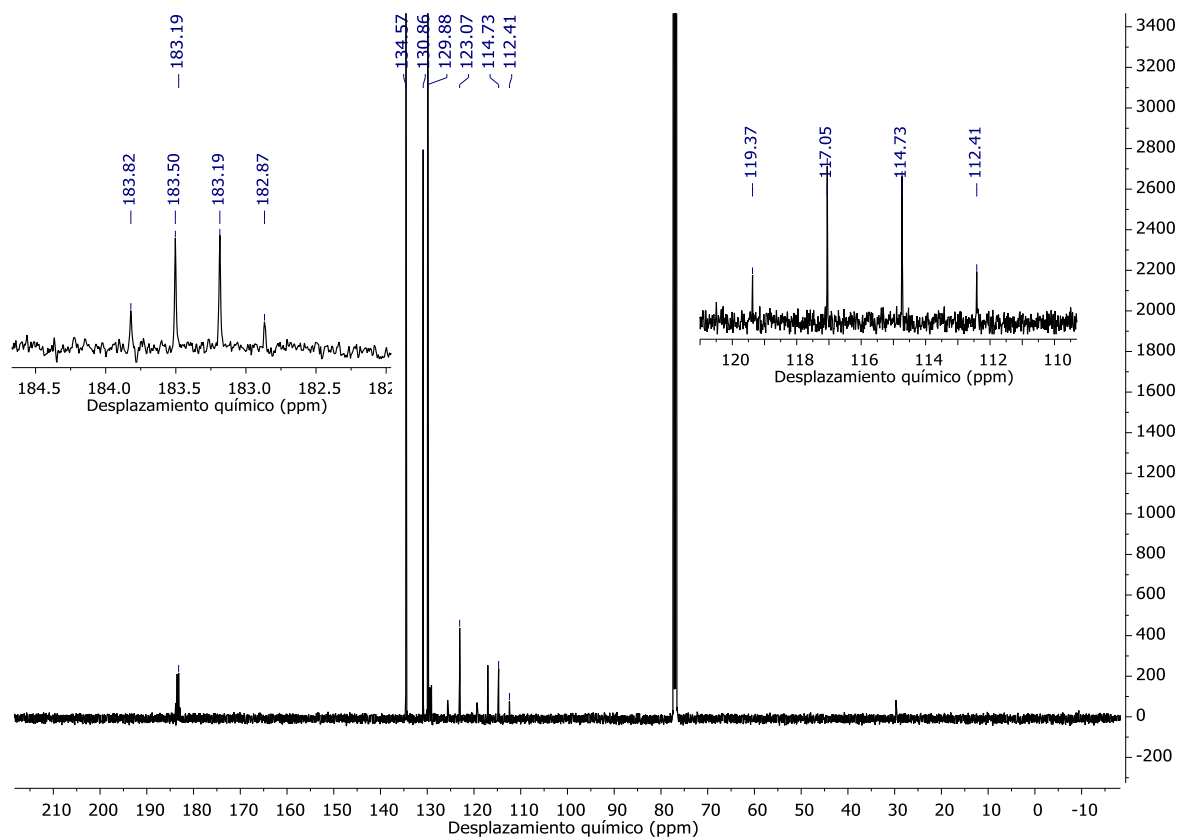


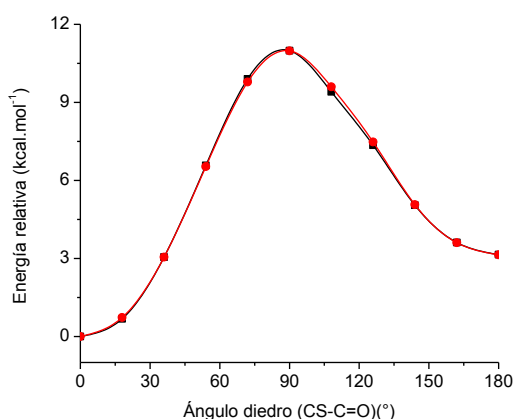
Figura 4.3 Espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ para la molécula de $CF_3C(O)SC_6H_5$. Las señales cuartetos se ven la zona ampliada.

4.5 Análisis conformacional

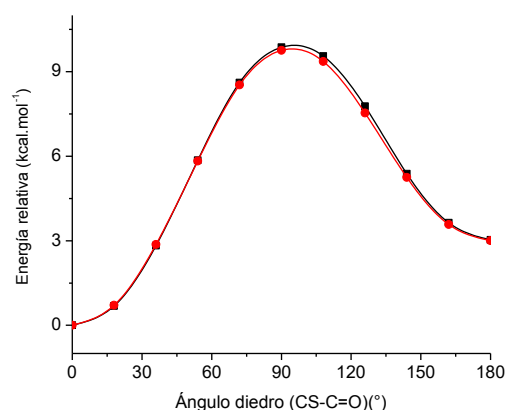
Se calcularon las curvas de energía potencial a un nivel de aproximación B3LYP/6-31+G* para la rotación interna en torno a los enlaces O–C y S–C de los grupos éster y tioésteres, respectivamente. Esto se realizó a partir de optimizaciones parciales de la estructura manteniendo los ángulos diedros de interés en valores fijos entre 0° y 360° en pasos de 18°. Como se muestra en la **Figura 4.4** las curvas presentan mínimos a 0 y 180° en torno a los enlaces S–C y O–C, y la forma más estable corresponde en todos los casos al conformero syn (enlace simple C–S o C–O orientados mutuamente en posición synperiplanar respecto del doble enlace C=O) y el segundo conformero en orden de energía corresponde a una conformación anti (el enlace simple C–S/O y el doble enlace C=O en orientación antiperiplanar).

En la **Figura 4.5** se muestran las conformaciones de mínima energía calculadas para las moléculas de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{F}_5$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{F}_5$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_5$ con el método B3LYP y las bases 6-31+G* (trazo negro) y cc-pVTZ (trazo rojo).

FTTA



PFFTTA



PFFTFA

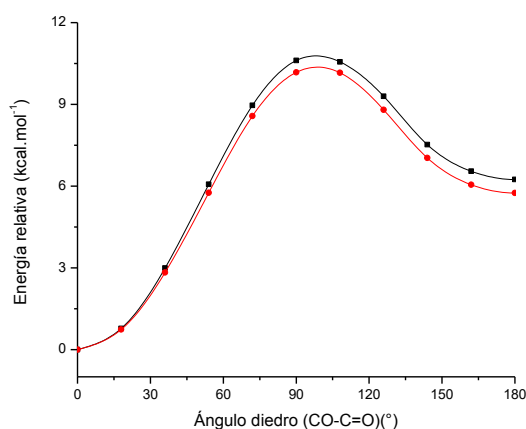


Figura 4.4 Curvas de energía potencial calculadas para la rotación interna alrededor de los enlaces simples S/O-C.

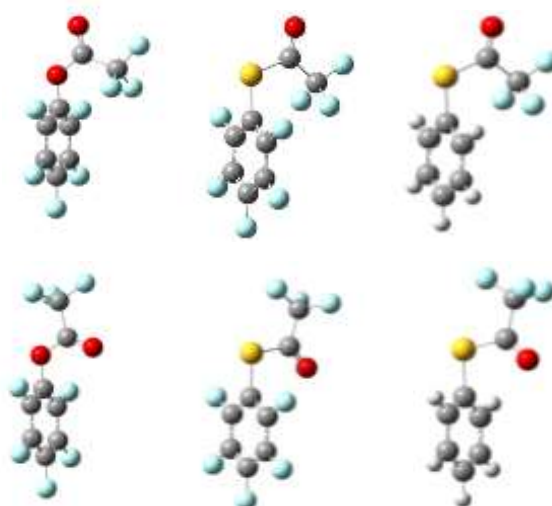


Figura 4.5 Conformaciones *syn* (debajo) y *anti* (arriba) para las moléculas de $CF_3C(O)OC_6F_5$, $CF_3C(O)SC_6F_5$ y $CF_3C(O)SC_6H_5$.

4.5.1 Determinación de la población teórica relativa de los diferentes conformeros

El interés está centrado no sólo en obtener la conformación de más baja energía (mínimo global de la superficie de energía potencial), sino también la de los mínimos con energías suficientemente bajas como para que estas conformaciones tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente. De modo tal, se han calculado para las tres especies las abundancias poblacionales utilizando la ecuación de Boltzmann. En la **Tabla 4.3** se presentan los valores de ΔE , ΔG° y de la población de las dos conformaciones más estables calculas en cada caso con el método B3LYP y las bases 6-311++g(d,p) y *aug-cc-pVTZ*. Se observa, la conformación *syn* es en todos los casos la dominante en energía.

Tabla 4.3. Estabilidades relativas a 298 K calculadas para las dos conformaciones estables de las especies PFFTFA, PFFTTA y FTTA.

Molécula	Método/base	Parámetro	<i>syn</i> (1)*	<i>anti</i> (1)*
PFFTFA	B3LYP/6-311++G**	ΔE [Kcal/mol]	0,00	6,09
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	7,16
		Poblaciones a 25°C	99,99	5×10^{-4}
	B3LYP/ <i>aug-cc-pVTZ</i>	ΔE [Kcal/mol]	0,00	5,98
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	7,07
		Poblaciones a 25°C	99,99	6×10^{-4}
PFFTTA	B3LYP/6-311++G**	ΔE [Kcal/mol]	0,00	2,83
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	4,89
		Poblaciones a 25°C	99,97	0,03
	B3LYP/ <i>aug-cc-pVTZ</i>	ΔE [Kcal/mol]	0,00	3,30
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	4,36
		Poblaciones a 25°C	99,93	$6,2 \times 10^{-2}$

FTTA	B3LYP/6-311++G**	ΔE [Kcal/mol]	0,00	2,82
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	3,76
		Poblaciones a 25°C	99,87	0,13
	B3LYP/aug-cc-pVTZ	ΔE [Kcal/mol]	0,00	3,19
		ΔG° [Kcal/mol]	0,00	3,92
		Poblaciones a 25°C	99,83	0,17

*entre paréntesis, la degeneración.

4.6 Determinación de la estructura cristalina

Se analizaron cristales del PFFTTA y FTTA obtenidos mediante la técnica de cristalización *in situ* a bajas temperaturas y se examinaron en un difractómetro Rigaku Supernova utilizando radiación MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å). La temperatura durante la recolección de datos fue de 100,0 (1) K en ambos caso.

El PFFTTA cristaliza en el sistema monoclinico adoptando un grupo espacial P21/n. Presenta 4 molécula por celda unidad y los parámetros obtenidos son $a = 5,59343$ (9) Å, $b = 16,8308$ (3) Å, $c = 10,18927$ (16) Å, $\beta = 93,3318$ (15) °. La estructura logró resolverse a partir de 4141 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$ y fue refinada exitosamente.

Por otra parte, se cultivó manualmente una semilla de cristal a 244,3 K de FTTA y se obtuvo la estructura cristalina. El mismo cristaliza en el sistema monoclinico y adopta un grupo espacial P21/c. Sus parámetros de celda son $a = 8,0609$ (5) Å, $b = 5,4728$ (3) Å, $c = 19,8700$ (12) Å y $\beta = 96,277$ (6) °. El volumen del cristal fue de $V = 871,32$ (9) Å³ y presenta 4 moléculas por celda unidad ($Z = 4$). La estructura logró resolverse de manera eficiente y refinada luego de 1749 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$.

En la **Figura 4.6** se presentan las estructuras cristalinas refinadas para las especies anteriormente detalladas. La información específica de las medidas cristalográficas se encuentra en la sección correspondiente al capítulo en el apartado **apéndice IV (A4 3)**. En las **Figuras 4.7a,b** se muestra el empaquetamiento cristalino en cada caso.

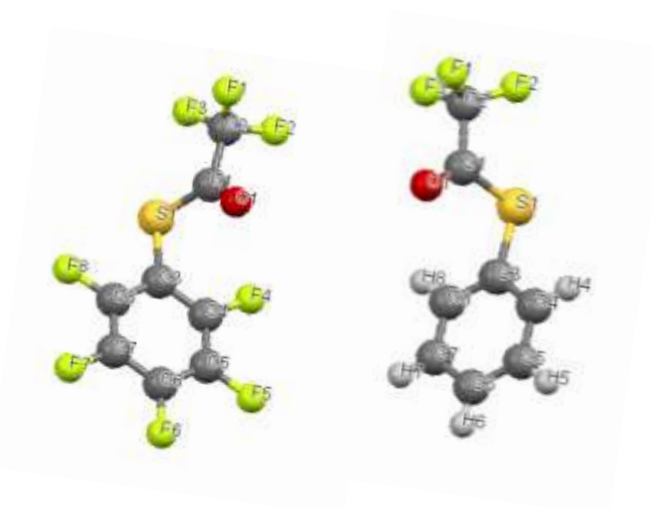
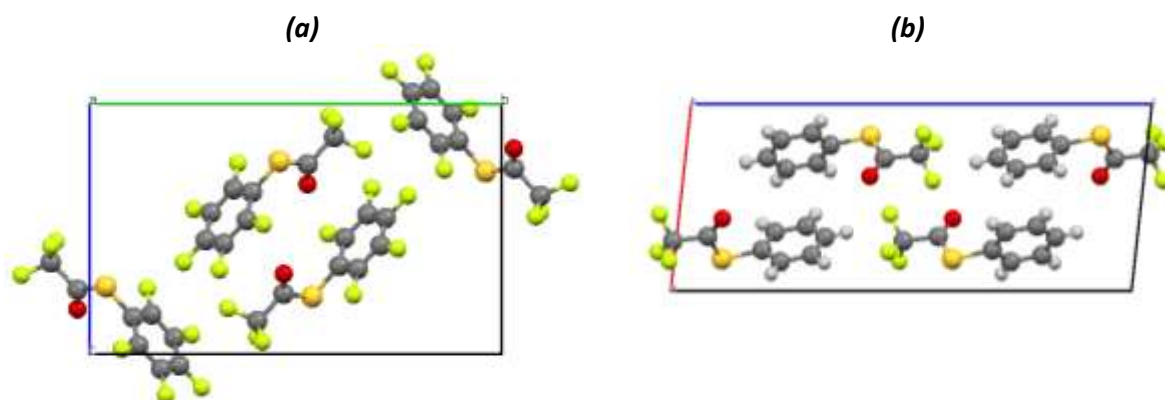


Figura 4.6 Estructura cristalina del PFFTTA (izquierda) y el FTTA (derecha).

Figura 4.7 Empaquetamiento en el cristal de (a) PFFTTA a lo largo del eje cristalográfico a y (b) FTTA visto a través del eje c .



Los parámetros geométricos derivados del refinamiento de las estructuras de las moléculas de PFFTTA y FTTA se encuentran en la **Tabla 4.4**. Así mismo, dichos valores experimentales se comparan con los obtenidos calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** y que se reproducen satisfactoriamente, en general, con las dimensiones moleculares del sólido cristalino.

Tabla 4.4. Principales parámetros geométricos obtenidos para el PFFTTA y el FTTA por el método de cristalización *in-situ*.

Parámetros ^a	PFFTTA	FTTA	B3LYP/6-311++G**	
			<i>syn</i> - PFFTTA	<i>syn</i> - FTTA
C3-S1	1,758(8)	1,781(4)	1,779	1,796
S1-C1	1,768(9)	1,756(4)	1,803	1,790
C=O	1,197(11)	1,199(5)	1,193	1,196
C1-C2	1,547(12)	1,542(6)	1,558	1,559
C-F ^b	1,323(14)	1,329(5)	1,315	1,343
$\angle(C3-S1-C1)$	98,38(4)	100,11(19)	98,22	99,80
$\angle(O1-C1-S1)$	127,32(7)	127,2(3)	126,13	126,87
$\angle(O1-C1-C2)$	119,53(8)	119,6(4)	120,61	119,60
$\angle(C2-C1-S1)$	113,12(6)	113,2(3)	113,26	113,53
$\phi(C3-S1-C=O)$	-4,99(10)	3,4(4)	-0,00	-0,96

^a para la numeración atómica ver la **figura**, ^b valor promedio de las distancias C-F en Å, ^c ángulos en grados (°).

Se observa que los valores de los principales parámetros geométricos calculados para las formas *syn*-PFFTTA y *syn*-FTTA se encuentran en buen acuerdo con los valores experimentales tabulados. Por ejemplo, es notable la diferencia de unos 0,023 Å entre los enlaces C3-S de ambas especies. El acortamiento de dicho enlace en la molécula de PFFTTA respecto al FTTA se debe al cambio de electronegatividad originado por la presencia de los átomos de flúor en el anillo aromático. También se observa un acortamiento en el enlace C1-S1 en la molécula de FTTA respecto a su análogo pentafluorado.

Esto debe a una mayor resonancia en grupo S-C=O generada por la inversión de carga en los anillos aromáticos. La resonancia negativa en el anillo bencénico provoca el alargamiento del enlace C3-S1 favoreciendo el efecto mesomérico y por lo tanto, el acortamiento del enlace S1-C1.

Las distancias C=O están en concordancia con las distancias de enlaces reportadas para moléculas similares, como 3-cloro-3-fenilpropanoato de pentafluorofenilo¹⁷ y 3-fenilprop-2-enoato de pentafluorofenilo¹⁸ [1,1992 (17) Å]. En el grupo pentafluorofenilo, las longitudes de los enlaces F concuerdan muy bien con valores promedios reportados¹⁹ (1,363 Å, en posiciones *meta* y *para* y 1,340 Å en posición *orto*). Por otra parte, para el enlace C_{aromático}-S el valor encontrado fue de 1,758 (8) y 1,781 (4) Å para las moléculas PFFTTA y FTTA cercano a 1,773 Å y corresponde al valor promedio reportado para este tipo de enlace.

4.6.1 Interacciones en el cristal

En el caso del compuesto PFFTTA, se encuentra gobernada por contactos del tipo F \cdots F, y C \cdots F y C=O \cdots π . Interacciones intermoleculares C-F \cdots F-C en el grupo pentafluorofenilo se caracterizan por un valor de la distancia promedio F \cdots F de 2,862 Å, dentro del rango encontrado para este tipo de interacciones^{20,21}. Por ejemplo, en la molécula de CH₃O(O)SSCF₃²² el valor promedio de la dicha distancia es de 2,896 Å el cual es consistente con los datos presentados en esta tesis. A su vez, los contactos C \cdots F juegan un muy rol importante en la formación de capas como se muestra en la **Figura 4.8** con un valor de distancia promedio igual a 3,091 Å.

Contactos C-F \cdots F-C



Figura 4.8 Principales interacciones intermoleculares (izquierda) que estabilizan la estructura del PFFTTA en el cristal. En la **tabla 4.5** (abajo), los valores (Å) de las distancias entre dichos contactos.

D-A \cdots B	d(A \cdots B)/Å
C2-F2 \cdots F2 ⁽ⁱ⁾	2,916
C4-F4 \cdots F6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2,862
C8-F8 \cdots F8 ^(iv)	2,893
C4 \cdots F8 ^(v)	3,123
C5 \cdots F8 ^(vi)	3,059
C7 \cdots F5 ^(vii)	3,070
C8 \cdots F8 ^(viii)	3,106
C6 \cdots F1 ^(ix)	3,151
F6 \cdots F1 ^(x)	2,729
F7 \cdots F1 ^(xi)	2,917

Códigos de simetría: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) ½+x, ½-y, -½+z; (iii) -x, 1-y, -z; (iv) -x, 1-y, 1-z; (v) 1+x, y, z; (vi) 1+x, y, z; (vii) -x, 1-y, 1-z; (viii) 1-x, 1-y, 1-z; (ix) 1-x, 1-y, 1-z; (x) -x, 1-y, 1-z.

Es interesante destacar que la estructura presenta interacciones del tipo $C=O \cdots \pi$. Esta interacción se origina cuando el átomo de oxígeno, donador de electrones, se sitúa por encima del anillo pentafluorofenilo deficiente en electrones como se presenta en la **Figura 4.9**. La distancia desde el átomo de oxígeno de una molécula al centroide del anillo próximo es de 3,338 Å y se encuentra en el orden de las interacciones del mismo tipo halladas, por ejemplo, para las moléculas de decafluoro-di-fenilamida²³ y la 2,3,4,5,6-pentafluoroanilina²⁴. Por otra parte, el compuesto FTTA se encuentra estabilizado por interacciones intermoleculares del tipo $C-H \cdots S$, $C-F \cdots C=O$ y $C-H \cdots O$, cuyos datos cristalográficos experimentales se muestran en la **Tabla 4.6**.

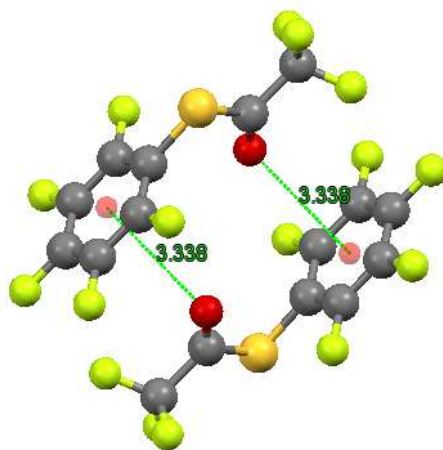


Figura 4.9 Interacciones $C=O \cdots \pi$ en la estructura cristalina del PFFTFA vista a lo largo del eje b .

Tabla 4.6 Interacciones intermoleculares del FTTA.

D-A \cdots B	D-A/Å	D \cdots B/Å	\angle D-A \cdots B/ $^\circ$
C4-H4 \cdots O1 ⁽ⁱ⁾	0,950	3,434	163,07
C7-H7 \cdots S1 ⁽ⁱⁱ⁾	0,950	2,937	138,61
C2-F1 \cdots C1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1,324	3,088	122,32

Códigos de simetría: (i) $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (ii) $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$.

Las interacciones $C-H \cdots S$ se dan entre los átomos S1 e H7 de una molécula y los átomos S1 e H7 de otra siendo su distancia de interacción de 2,937 Å. Las interacciones $C-H \cdots O$ tienen una distancia de 2,514 Å. Por último, el contacto $C-F \cdots C=O$ se define como la interacción entre un par libre de un átomo de flúor de una molécula y el orbital antiligante del carbono carbonílico de una molécula vecina. La distancia de contacto $F \cdots C$ es de 3,088 Å. En general este valor se encuentra en el rango entre $2,5 \text{ Å} < d(F \cdots C=O) < 4,0 \text{ Å}$ ²⁵. (Ver **Figura 4.10**).

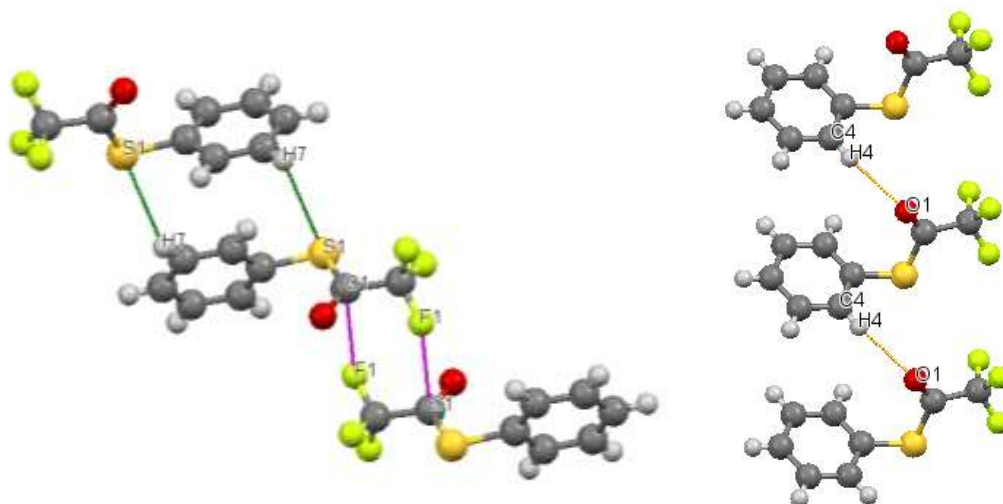


Figura 4.10 Interacciones intermoleculares para la molécula de PTTA en el cristal. A la izquierda, contactos $H-C\cdots S$ (verde) y $C-F\cdots C=O$ (rosa); A la derecha, contactos $C-H\cdots O$ a lo largo del eje cristalográfico b .

4.7 Análisis vibracional

4.7.1 Espectros FTIR y Raman

En la **Figura 4.11** se muestran los espectros infrarrojos para las tres especies estudiadas en éste capítulo. Cabe destacar que para el PFFTTA y el PFFTTA se lograron obtener espectros en fase gaseosa mientras que el FTTA no presentó una presión de vapor considerable como para obtener un espectro de calidad suficiente, de manera que se muestra el correspondiente espectro infrarrojo en fase líquida.

En las **Tablas 4.7, 4.8 y 4.9** se listan las posiciones de las bandas observadas en los espectros, en conjunto con los valores teóricos obtenidos computacionalmente al nivel de aproximación B3LYP y las bases $6-311++G^{**}$ y $cc-pVTZ$ para las dos conformaciones más estables. La asignación de los modos normales de vibración se realizó por comparación con los espectros obtenidos computacionalmente para las especies en su forma *syn*, en conjunto con datos experimentales reportados para especies relacionadas. Todas las moléculas pertenecen al grupo puntual de simetría C_s , con 48 ($3N-6$) modos normales de vibración activos tanto en infrarrojo como Raman. Considerando el plano que contiene al esqueleto acetato/tioacetato, es decir $-XC(O)C-$, perpendicular al anillo aromático, sus modos se pueden clasificar según sea simétricos o antisimétricos respecto dicho plano. Un total de 28 modos presentan simetría a' (modos simétricos respecto al plano) y 20 modos se corresponden con la simetría a'' (antisimétricos respecto al plano).

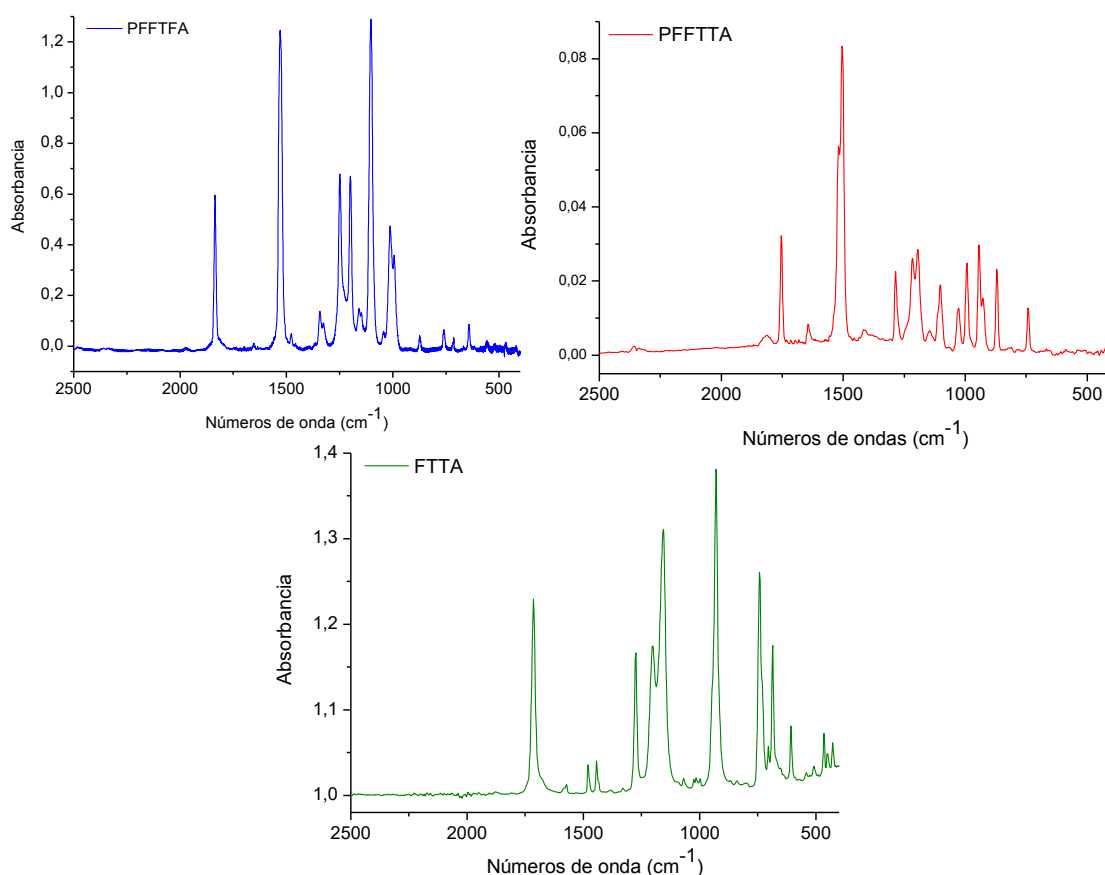


Figura 4.11 Espectro FTIR del PFFTTA en fase gaseosa (azul, 1,6 mbar), PFFTTA (rojo, 1 mbar) y del FTTA en fase líquida (verde) la zona de 2500 a 400 cm^{-1} .

4.7.2 Características del espectro vibracional

La banda más intensa observada en el espectro medido en la fase vapor para el PFFTTA corresponde a modos de estiramiento C–C del anillo aromático encontrándose a 1504 cm^{-1} en buen acuerdo con los valores reportados para compuestos que presentan el grupo pentafluorofenilo.²⁶ Las bandas características de las deformaciones y estiramientos propias del anillo se encuentran en la zona de 1500 a 1200 cm^{-1} . La absorción del estiramiento del grupo carbonilo se presenta a 1754 cm^{-1} como es esperable observar en dicha zona. Las bandas correspondientes al grupo CF_3 presentan considerable intensidad y se encuentran en el espectro a valores de 1208 cm^{-1} para el estiramiento simétrico (a'), y para los estiramientos antisimétricos con simetría a' y a'' con números de ondas 1171 y 1096 cm^{-1} , respectivamente.

De los 48 modos normales de vibración del FTTA, es posible asignar en una primera aproximación aquellos que generan un mayor efecto en el momento dipolar y por tanto poseen mayor intensidad en el espectro infrarrojo. La banda más intensa del espectro en fase líquida a 929 cm^{-1} fue asignada a la deformación ($S-C(O)-CF_3$). Las siguientes bandas en orden de intensidad se ubican en 1274, 1199 y 1156

cm^{-1} y son atribuidas a los estiramientos simétrico (a') y antisimétricos (a' y a'') del grupo CF_3 . Así también, el estiramiento carbonílico ν ($\text{C}=\text{O}$) se encuentra en 1715 cm^{-1} .

Las bandas más intensas del espectro FTIR en fase gaseosa del compuesto oxoéster, PFFTFA, la absorción más intensa ubicada en 1529 cm^{-1} se debe al estiramiento C-C del anillo pentafluorofenilo, al igual que su análogo tioéster. Los dos modos de estiramiento simétrico (a') y antisimétricos (con simetría a' y a'') del grupo CF_3 se encuentran en 1249 , 1199 y 1102 cm^{-1} , respectivamente. La absorción del estiramiento carbonílico se ubica en 1836 cm^{-1} .

Asimismo, para el PFFTFA se midió el espectro FTIR en matriz de argón a temperaturas criogénicas. En la figura 4.7 se observa el espectro FTIR tomando para una muestra de PFFTFA: Ar de dilución 1:1000, luego de 15 depósitos a 10 K aproximadamente de temperatura y $0,5 \text{ cm}^{-1}$ de resolución, cuyo espectro se muestra a continuación en la **Figura 4.12**.

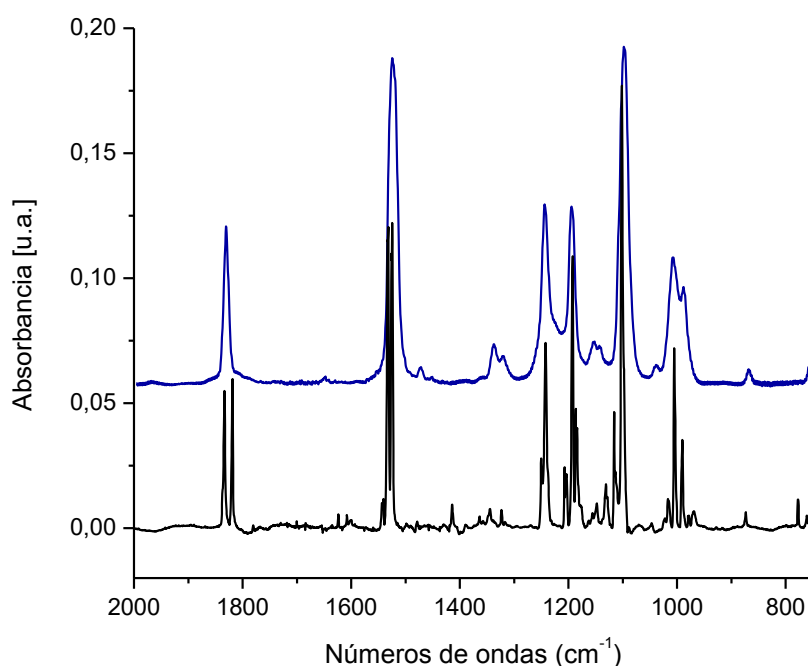


Figura 4.12 Espectros FTIR en fase gaseosa (trazo azul) y en matriz de argón (trazo negro) del PFFTFA en matriz de argón (resolución $0,5 \text{ cm}^{-1}$).

Como se evidencia, el espectro en matriz a bajas temperaturas aporta valiosa información sobre la estructura vibracional de la molécula. Esta experiencia posibilitó obtener y asignar la mayoría de los modos normales de vibración de la molécula en la zona del infrarrojo medio ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$) que se muestran detallados en la **Tabla 4.7**. Es claro que en algunas zonas del espectro se logra observar un mayor número de bandas respecto al espectro de la fase gaseosa, por ejemplo en la zona de la absorción del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo pentafluorofenilo, se encuentra en el espectro de fase gaseosa como una única banda intensa ubicada en 1529 cm^{-1} mientras que en el espectro de matriz se observa desdoblada en 1531 y 1524 cm^{-1} . Dicho comportamiento demuestra vez más la utilidad de la técnica y puede observarse en la **Figura**

4.13. Las bandas a 1819, 1415, 1251, 1206, 1186, 1132 y 1117 cm^{-1} en la matriz corresponden a absorciones del ácido trifluoroacético²⁷ y se muestran con un asterisco en las **Figuras 4.13** y **4.14**.

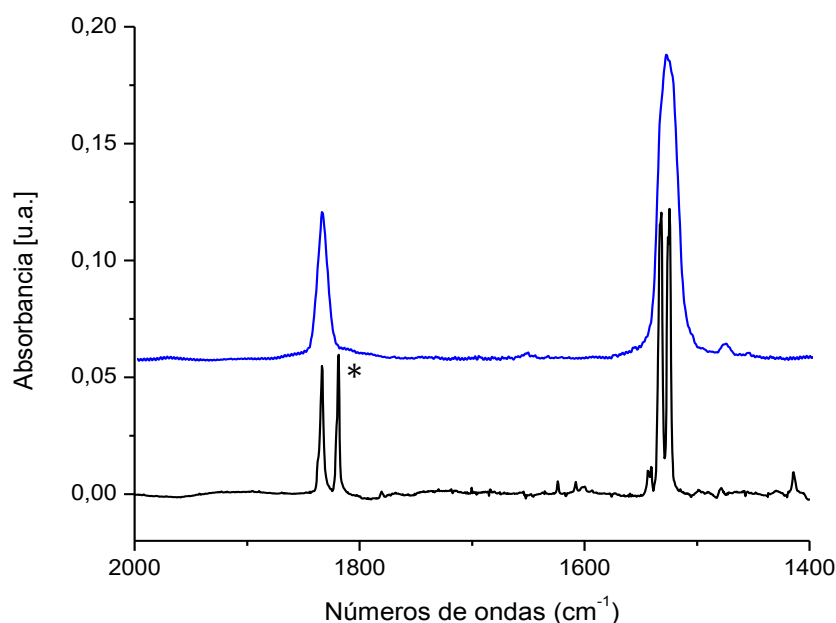


Figura 4.13 Absorción en la zona carbonílica del PFFTFA en matriz de argón a bajas temperaturas (trazo negro) y en fase gaseosa (trazo azul).

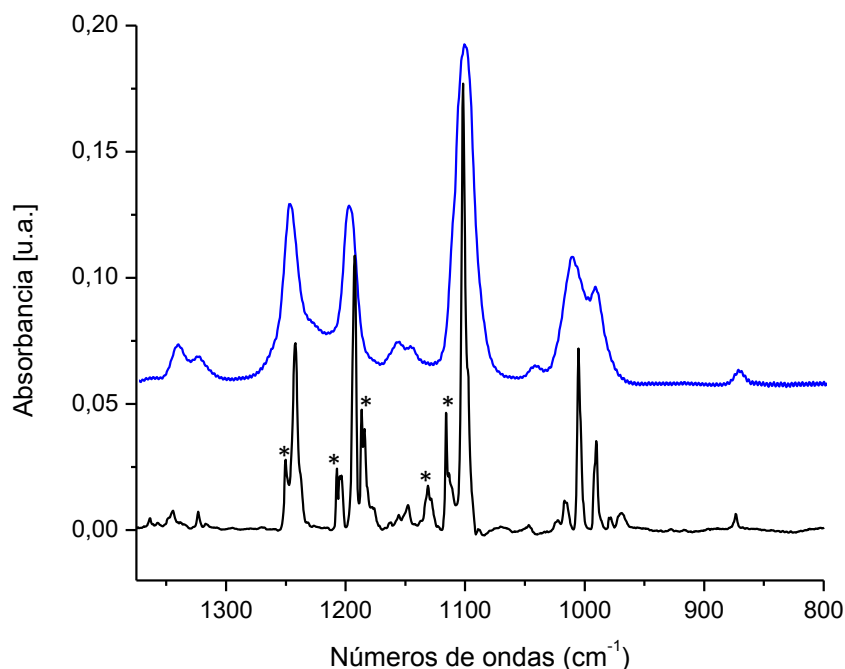


Figura 4.14 Absorción en la zona de 1350-800 cm^{-1} del PFFTFA en matriz de argón (trazo negro) y en fase gaseosa (trazo azul).

Los valores para la frecuencia carbonílica son de 1836, 1754 y 1715 cm^{-1} para los compuestos PFFTFA, PFFTFA y FTTA, notando un importante corrimiento hacia menores números de ondas. Este

importante corrimiento es esperable ya que en un principio dependerá de la naturaleza de los átomos/grupo funcional que se encuentren unidos directamente al grupo C=O. Puede pensarse, según nos ha enseñado las bases de la química orgánica, que su origen se deba a efectos inductivo y de resonancia. Se sabe que la resonancia en el grupo éster (-C(O)-O-) es más importante que en el tioéster (-C(O)-S-) lo que conduce a un acortamiento de la distancia C=O, y consecuentemente el corrimiento a mayores números de ondas en el caso de la frecuencia carbonílica del éster respecto al tioéster. Otro efecto que debe mencionarse en el efecto “inductivo” que es este caso es la polarización del enlace adyacente al carbonilo por efecto de la electronegatividad del átomo inmediatamente enlazado. Es decir, siguiendo la tendencia de la tabla periódica, el enlace O-C del oxoéster se encontrará más polarizado respecto al enlace S-C tioéster lo cual genera un aumento en la fuerza de enlace C=O y por lo tanto, en su frecuencia de oscilación. Además, el grupo sustituyente juega un rol fundamental para los casos en que la estructura presenta el anillo pentafluorofenilo (PFFTFA y PFFTTA) respecto al compuesto FTTA que contiene al grupo fenilo. La inversión de carga que presentan estos grupos se ven directamente reflejadas en el corrimiento carbonílico.

Tabla 4.7 Números de onda experimentales, teóricos (nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ) y asignación tentativa de los modos de vibración de las formas estables del CF₃C(O)OC₆F₅.

Experimental		B3LYP/aug-cc-pVTZ		Asignación (% P.E.D.)/simetría	
FTIR _{gas} ^a	Matriz Ar	Syn ^b	Anti ^b		
1836 (s)	1833,3		1807,2 (29)	18165,9 (86)	ν C=O (92)/A'
1625 (vw)	1623,7		1612,1 (1)	1610,4 (<1)	ν_{ring} CC (41) + δ_{ring} CCC (25)/A'
-	1607,8		1610,0 (<1)	1605,7 (<1)	δ_{ring} CCC (22) + ν_{ring} CC (54)/A'
1529 (vs)	1531,8		1489,4 (51)	1488,1 (78)	ν_{ring} CC(82)/A''
-	1524,4		1484,5 (43)	1482,7 (75)	ν_{ring} CC (19) + δ CCC (16)/A'
1476 (w)	1478,6		1439,8 (2)	1439,9 (10)	ν_{ring} CC (32) + ν C-F (14) + ν O-C (26)/A'
-	1344,5		1285,4 (<1)	1284,1 (3)	ν_{ring} CC (50) + ν C-F (33)/A'
1342 (m)	1323,3		1271,4 (7)	1258,9 (20)	ν_{ring} CC (45)+ ν_{ring} C-F (38)/A'
-	1316,9		1259,1 (<1)	1256,7 (<1)	ν_{ring} CC (95)/A''
1249 (s)	1242,1		1181,4 (50)	1180,6 (100)	ν_s CF ₃ (81)/A'
	1203,4		1132,1 (6)	1170,3 (3)	ν_{ring} (C-F) (10) + ν_{as} CF ₃ (62)/A''
1199 (s)	1192,3		1124,2 (31)	1127,2 (4)	ν_{as} CF ₃ (66)/A'
-	1184,2		1117,7 (5)	1106,2 (45)	ν_{ring} (C-F) ^{para} (22) + ν (O-C) (25)/A'
1102 (vs)	1101,7		1070,1 (100)	1057,9 (90)	ν_{as} CF ₃ (63) + ν O-C(O) (30)/A'
1011 (m)	1005,2		984,1 (33)	985,4 (38)	ν_{as} (C-F) ^{meta-orto} (60)/A''
993 (m)	990,1		965,4 (12)	982,1 (44)	ν (O-C) (17) + ν_{ring} (C-F) ^{para} (15)/A'
873 (w)	873,5		849,2 (3)	767,9 (<1)	ν (O-C(O)) (21) + δ OCO (22) + δ COC (20) /A'
-	777,4		770,1 (<1)	767,1 (<1)	[δ CCO (77)+ δ FCC (15)] _{ring} /A''
-<	760,9		742,9 (2)	744,4 (<1)	δ_{oop} (O-C(O)-C) (60) + δ FCF (18)/A''
758 (w)	755,5		739,9 (<1)	727,4 (3)	δ_{sim} CF ₃ (43) /A'
-	720,4		715,4 (2)	704,6 (5)	τ_{ring} CCCC (21)+ δ_{oop} FCCC (out of ring plane) (24)/A'
712 (m)	715,4		650,6 (<1)	663,2 (3)	δ_{oop} FCCC ^{meta-orto} (out of ring plane) (98)/A''
-	710,2		635,7 (2)	651,1 (<1)	δ_{oop} FCCC ^{para} (out of ring plane) (58) + δ OCCC (21)/A'
641 (m)	641,7		616,4 (2)	578,5 (<1)	δ CF ₃ (21)+ δ COC (22) + δ CCO (23)/A'

-	573,6		565,3 (<1)	557,0 (<1)	δ CCC (20) + ν CC (21) + ν CF (24)/A'
-	555,1		534,5 (1)	505,7 (<1)	$\delta_{scissoring}$ CF ₃ (56)/A'
-	-		501,4 (<1)	500,2 (<1)	$\delta_{rocking}$ CF ₃ (73)/A''
-	-		458,6 (<1)	462,6 (1)	δ CCC (29)/A'
-	-		433,4 (<1)	433,2 (<1)	δ CCC (52)/A''
-	-		401,9 (<1)	419,5 (<1)	ν CC (15) + δ FCF (41) + δ CCO (13)/A'

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil. . ^b Entre paréntesis, la intensidad de banda relativa. Los valores de frecuencia teóricos fueron corregidos por el factor de corrección (f=0,968) recomendado para el método y base utilizados.

Tabla 4.8 Números de onda experimentales, teóricos (nivel de aproximación aug-cc-pVTZ) y asignación tentativa de los modos de vibración de las formas estables del CF₃C(O)SC₆F₅.

Experimental		B3LYP/ aug-cc-pVTZ		Asignación (% P.E.D.)/simetría
FTIR_{liq}^a		Syn^b	Anti^b	
1738 (s)		1743 (48)	1739 (96)	ν C=O (95)/A'
1642 (m)		1601 (8)	1599 (8)	ν_{ring} CC (62)/A'
-		1590 (1)	1588 (1)	ν_{ring} CC (59) + δ CCC (10)/A'
1516 (sh)		1480 (55)	1480 (62)	δ CCC (53) + ν_{ring} C-F (22)/A'
1493 (vs)		1465(100)	1463 (100)	ν_{ring} CC (53)+ ν_{ring} C-F (21) + δ CCC (10)/A''
1417 (w)		1379 (2)	1375 (1)	ν_{ring} CC (11) + δ CCC (10) + ν_{ring} C-F (42)/A'
1379 (w)		1263 (1)	1262 (3)	ν_{ring} CC (96)/A'
1277 (s)		1258 (2)	1257 (<1)	δ CCC (45) + ν_{ring} C-F (29)/A''
1208 (s)		1209 (46)	1214 (27)	ν_s CF ₃ (57) + ν F ₃ C-C(O) (12)/A'
1171 (s)		1135 (73)	1158 (52)	ν_{as} CF ₃ (61)/A'
1096 (s)		1125 (80)	1127 (1)	ν_{as} CF ₃ (86)/A''
1107 (sh)		1124 (5)	1106 (50)	ν_{ring} C-F (74)/A''
986 (s)		1077 (44)	1077 (32)	ν_{ring} (C-F) ^{para} (64)/A'
936 (s)		969 (73)	970 (43)	ν_{ring} (C-F) ^{orto-meta} (95)/A''
924 (s)		898 (97)	914 (53)	ν (C-S) (18) + ν (C-F) (30) + δ (C-C(O)-S) (27)/A'
865 (s)		837 (32)	833 (16)	ν_{ring} C-F (20) + ν S-C ₆ F ₅ (38)/A'
-		744 (<1)	744 (<1)	δ_{ring} (in plane) (96)/A''
739 (s)		736 (33)	737 (<1)	ν C-F (22) + ν (C-S) (10) + δ_{sim} CF ₃ (24)/A'
689 (w)		711 (1)	713 (11)	$[\tau$ (CCCC) (22) + δ FCCC (34)] _{ring} + δ_{oop} (C-C(O)-S)(19)/A''
-		670 (1)	667 (<1)	δ_{oop} (ring plane) (80)/A'
-		657 (<1)	659 (<1)	δ_{oop} (ring plane) (96)/A''
647 (w)		646 (<1)	643 (1)	$\delta_{\text{scissoring}}$ CF ₃ (13) + δ_{oop} (ring plane) (13)/A'
587 (w)		576 (<1)	573 (<1)	δ_{ring} CCC (26)/A'
-		568 (1)	561 (2)	ν (C-S)(14) + δ_{ring} CCC (10) + δ CF ₃ (19) /A'
513 (w)		505 (6)	507 (<1)	ν (C(O)-S)(14) + δ_{ring} CCC (19)/A'
-		499 (1)	491 (<1)	δ CF ₃ (81) + δ OCSC (11)/A'
-		486 (3)	462 (<1)	δ_{rocking} CF ₃ (42)/A''
439 (w)		432 (<1)	432 (<1)	δ_{ring} CCC (39)/A''
407 (w)		395 (<1)	400 (<1)	ν (C-S) (25) + δ_{ring} CCC (10) + δ FCF (14) + δ CSC (12)/A'

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil. ^b Entre paréntesis, la intensidad de banda relativa. Los valores de frecuencia teóricos fueron corregidos por el factor de corrección (f=0,968) recomendado para el método y base utilizados.

Tabla 4.9 Números de onda experimentales, teóricos (nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ) y asignación tentativa de los modos de vibración de las formas estables del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_5$.

Experimental	B3LYP/aug-cc-Pvtz		Asignación (%P.E.D)/simetría
FTIR _{liq} ^a	Syn ^b	Anti ^b	
-	3088 (2)	3089 (1)	$\nu_{\text{sim}} \text{CH (99)}/A'$
3065 (w)	3083 (3)	3085 (2)	$\nu_{\text{asim}} \text{CH (99)}/A''$
-	3076 (3)	3078 (2)	$\nu_{\text{asim}} \text{CH (99)}/A'$
-	3069 (1)	3069 (1)	$\nu_{\text{asim}} \text{CH (99)}/A'$
-	3060 (<1)	3060 (<1)	$\nu_{\text{asim}} \text{CH (99)}/A'$
1715 (s)	1721 (86)	1712 (100)	$\nu \text{C=O (96)}/A'$
1584 (w)	1566 (<1)	1564 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (43)}/A'$
1572 (m)	1562 (<1)	1560 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (45)} + \delta \text{CCC (11)}/A''$
1434 (sh)	1461 (4)	1460 (3)	$\delta \text{HCC (71)}/A'$
1383 (vw)	1425 (3)	1424 (2)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (10)} + \delta \text{HCC (43)}/A''$
1330 (vw)	1304 (1)	1303 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (20)} + \delta \text{HCC (56)}/A''$
-	1269 (<1)	1268 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (70)}/A''$
1274 (s)	1206 (49)	1207 (24)	$\nu \text{F}_3\text{C-C(O) (28)} + \nu_s \text{CF}_3 \text{(44)}/A'$
-	1161 (<1)	1159 (<1)	$\delta \text{CH (75)}/A'$
-	1143 (<1)	1148 (54)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (10)} + \delta \text{CH (75)}/A''$
1199 (s)	1136 (74)	1142 (<1)	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3 \text{(73)}/A'$
1156 (s)	1120 (87)	1104 (49)	$\nu_{\text{as}} \text{CF}_3 \text{(79)}/A''$
-	1066 (<1)	1060 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (12)} + \delta \text{CCC (29)}/A'$
-	1061 (1)	1059 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (37)} + \delta \text{HCC (38)}/A''$
-	1009 (1)	1008 (1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (44)} + \delta \text{CCC (22)}/A'$
-	987 (<1)	986 (<1)	$\nu_{\text{ring}} \text{CC (13)} + \delta \text{CCC (59)}/A'$
-	985 (<1)	987 (<1)	$\tau \text{HCCC (77)}/A''$
-	966 (<1)	966 (<1)	$\tau \text{HCCC (84)} + \tau \text{CCCC (11)}/A'$
-	914 (<1)	924 (33)	$\tau \text{HCCC (99)}/A'$
927 (vs)	896 (100)	907 (30)	$\nu \text{FC (28)} + \nu \text{CC (11)} + \nu \text{S-C(O) (18)} + \delta \text{OCS (28)}/A'$
-	830 (<1)	831 (<1)	$\tau \text{HCCC (99)}/A''$
743 (s)	743 (17)	744 (7)	$\tau \text{HCCC (68)} + \tau \text{CCCC (14)} + \tau \text{SCCC (10)}/A''$
704 (s)	709 (20)	711 (7)	$\delta_{\text{sim}} \text{CF}_3 \text{(64)}/A'$
-	689 (3)	690 (7)	$\nu \text{C-S (24)} + \delta \text{CCC (42)}/A'$
683 (m)	682 (6)	679 (3)	$\tau \text{CCCC (68)}/A'$
-	669 (<1)	664 (<1)	$\delta \text{oop C-C(O)-S (55)} + \delta \text{FCF (29)}/A''$
-	608 (<1)	608 (<1)	$\delta_{\text{ring}} \text{CCC (83)}/A''$
-	583 (2)	564 (<1)	$\delta \text{SCC (10)} + \delta \text{CSC (12)} + \delta \text{CF}_3 \text{(25)}/A'$
-	514 (1)	492 (3)	$\nu \text{S-C(O) (21)} + \delta_{\text{rocking}} \text{CF}_3 \text{(39)}/A''$
464 (w)	486 (1)	491 (<1)	$\delta \text{CF}_3 \text{(79)} + \delta \text{OC-S-C (12)}/A''$
451 (w)	455 (3)	467 (3)	$\nu \text{S-C(O) (13)} + \tau \text{CCCC (19)} + \delta \text{OUT SCCC (25)}/A'$
428 (w)	415 (3)	401 (<1)	$\nu \text{C-S (41)} + \delta \text{CCC (17)}/A'$

^a Intensidad de banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediana, w = débil, vw = muy débil. ^b Entre paréntesis, la intensidad de banda relativa. Los valores de frecuencia teóricos fueron corregidos por el factor de corrección (f=0,968) recomendado para el método y base utilizados.

4.8 Medidas de los espectros UV-Vis

Con la finalidad de estudiar las transiciones electrónicas se midieron los espectros UV-Vis (**Figura 4.15**) de PFFTFA, PFFTTA y FTTA en el rango de 200-800 nm del espectro electromagnético. Dichas medidas se realizaron en fase gaseosa para el PFFTFA y en solución utilizando acetonitrilo ($\lambda_{\text{corte}} = 190$ nm) como solvente para el PFFTTA y FTTA. Las medidas en fase gaseosa se llevaron a cabo utilizando una celda especial para gases de 10 cm de camino óptico con ventanas de cuarzo. En el caso de las medidas en fase líquida, se utilizaron cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

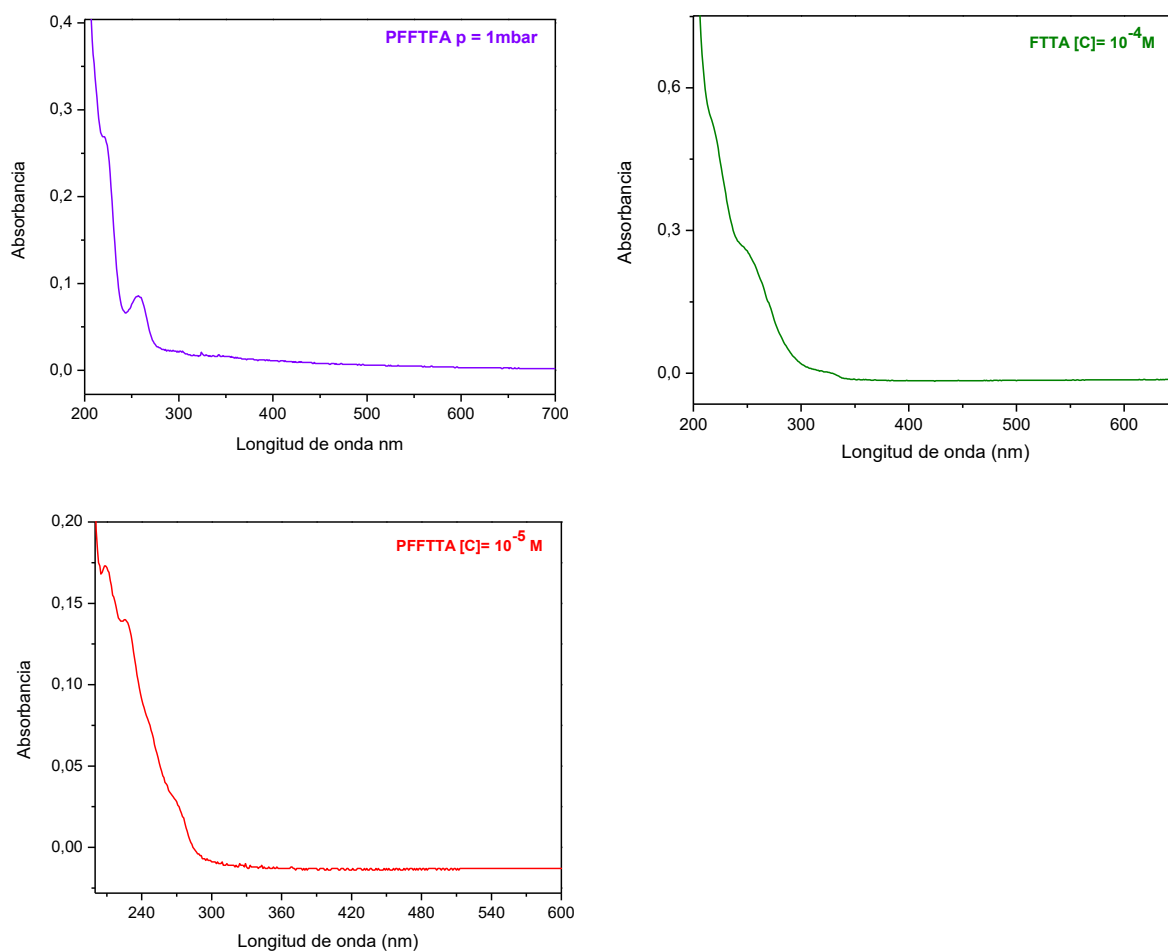


Figura 4.15 Espectros UV-Vis medidos para las especies PFFTFA ($p = 1$ mbar), PFFTTA (10^{-5} M) y FTTA (10^{-4} M).

Paralelamente a la medida experimental se calcularon los espectros UV-Visible para las formas más estables de los compuestos bajo la aproximación DT-DFT a un nivel B3LYP/cc-pVTZ cuyos resultados

calculados se muestran en la **Tabla 4.10**. Las asignaciones se realizaron con la ayuda de cálculos de NBO (*Natural Bond Orbital*) y las transiciones menos energéticas se ilustran en el **apéndice IV**.

El análisis del espectro UV-Vis del PFFTFA de la **Figura 4.15** revela la presencia de dos máximos a 220 y 258 nm. La banda observada a 258 nm se asignó a la transición HOMO (68) \rightarrow LUMO (69), que corresponde al tránsito $n(O) \rightarrow \pi^*(C=C)$ y refiere al tránsito de electrones formalmente localizados en un par libre del átomo de oxígeno carbonílico (con simetría π) a un orbital p con simetría π antiligante del anillo aromático. Y la segunda banda, se asigna a un tránsito HOMO (68) \rightarrow LUMO+1 (70), también a una transición del tipo $n(O) \rightarrow \pi^*(C=C)$ debida al tránsito de un par libre del átomo de oxígeno carbonílico a un orbital antiligante del anillo aromático. En el **apéndice IV (A4 4.1)** se muestran los orbitales moleculares de frontera con su carácter y respectiva asignación de simetría.

Tabla 4.10 Resultados de los cálculos DT-DFT a un nivel B3LYP/cc-pVTZ para las excitaciones verticales de menor energía presentes en las especies PFFTFA, PFFTTA y FTTA con $f > 0,002$.

	Transición (Contribución %)	E (eV)	$\lambda_{calc}(nm)$	f^*	$\lambda_{exp}(nm)$
PFFTFA	67 \rightarrow 69 (16)/ 67 \rightarrow 72 (21)/ 68 \rightarrow 69 (63)/ 68 \rightarrow 70 (19)	5,1844	239,15	0,0020	258
	67 \rightarrow 69 (16)/ 67 \rightarrow 72 (39)/ 68 \rightarrow 69 (21)/ 68 \rightarrow 70 (45)/68 \rightarrow 71 (25)	5,2855	234,57	0,0042	221
PFFTTA	69 \rightarrow 73 (47)/ 71 \rightarrow 73 (50)	4,4158	280,78	0,0001	-
	72 \rightarrow 73 (70)	4,7518	260,92	0,0000	265,8
	71 \rightarrow 76 (34)/72 \rightarrow 74 (60)	4,9844	248,75	0,0258	246,3
	69 \rightarrow 73 (49)/ 71 \rightarrow 73 (48)	5,1342	241,49	0,0004	-
	72 \rightarrow 75 (69)	5,2872	234,50	0,0001	-
	70 \rightarrow 74 (69)	5,3190	233,10	0,0007	226,7
FTTA	51 \rightarrow 54 (53)/ 52 \rightarrow 55 (45)	5,2493	236,19	0,0049	243
	49 \rightarrow 54 (21)/ 50 \rightarrow 53 (57)/ 52 \rightarrow 54 (21)	5,3595	231,33	0,0409	217

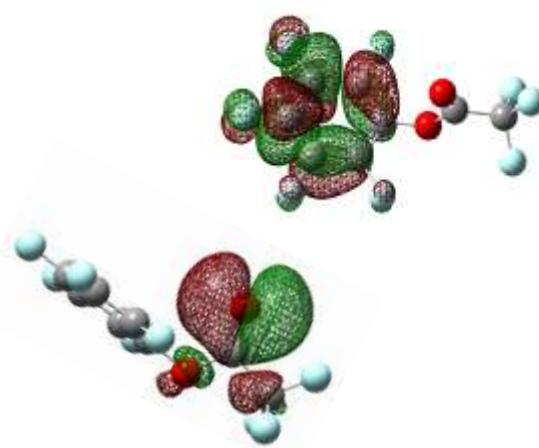
*Fuerza del oscilador.

Según los cálculos químico-computacionales realizados, las bandas que se observan en el espectro del PFFTTA pueden asignarse a transiciones del tipo HOMO (72) \rightarrow LUMO (73), HOMO \rightarrow LUMO+1 y HOMO-2 \rightarrow LUMO+1. Las dos primeras corresponden tránsitos electrónicos del par libre del átomo de azufre hacia un orbital antiligante del anillo aromático de simetría π , es decir tránsitos $n(S) \rightarrow \pi^*(C=C)$. Y la última de ellas, corresponde al tránsito electrónico en el anillo bencénico [$\pi(C=C) \rightarrow \pi^*(C=C)$].

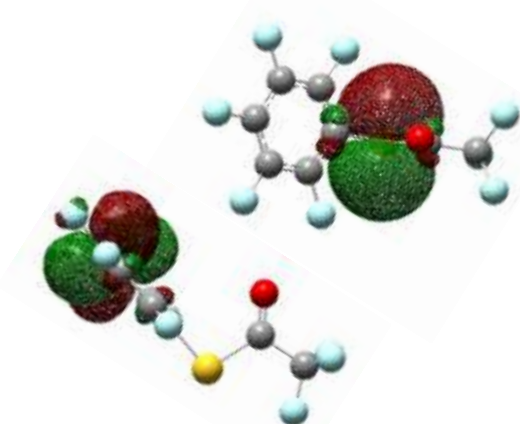
Por último, las bandas encontradas para las especie FTTA se asignan a transiciones HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 y HOMO-2 \rightarrow LUMO. La primera de ellas encontrada a $\lambda = 243$ nm, se asigna a una transición

del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ entre orbitales ligantes y antiligantes del anillo bencílico, y la segunda de ellas a un tránsito electrónico entre el par libre del átomo de azufre localizado en un orbital no enlazante y el orbital antiligante del carbonilo, es decir, $n(S) \rightarrow \pi^*(C=O)$, y corresponde a la banda más intensa del espectro experimental hallada en $\lambda = 217$ nm. En las **Figuras 4.16 a y b** se muestran los orbitales HOMO y LUMO para las moléculas de PFFTFA y PFFTFA.

Figura 4.16 (a) Representación esquemática de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del PFFTFA: par libre del oxígeno (abajo) y π^*_{C-C} (arriba).



(b) Representación esquemática de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO del PFFTFA: par libre del azufre en un orbital de simetría π (arriba) y π^*_{C-C} (abajo).



4.9 Fotoquímica de matrices a bajas temperaturas

Se llevó a cabo el estudio fotoquímico de la molécula de CF₃C(O)C₆F₅ mediante la exposición de la matriz de argón a luz proveniente de una lámpara de mercurio a distintos tiempos de irradiación. El seguimiento fotoevolutivo del compuesto fue monitoreado a través de espectroscopia FTIR tomando espectros a t=0, 1/2, 1, 2, 4, 8, 16 y 32 minutos de irradiación (**Figura 4.17**). Se pudo observar que en los espectros que a medida que aumenta el tiempo de exposición, las bandas características del compuesto disminuyen mientras que nuevas bandas crecen. Esto se muestra en el espectro de la **Figura 4.18**, en

positivo nuevas bandas generadas luego de 32 minutos de fotólisis y, en negativo, las bandas iniciales del PFFTFA (tiempo $t = 0$ min). Para proceder con el análisis de las mismas se agruparon según su comportamiento cinético y se asignaron con ayuda de los espectros de bibliografía. Estas “nuevas bandas” corresponden a compuestos derivados de la fotoquímica del compuesto de partida.

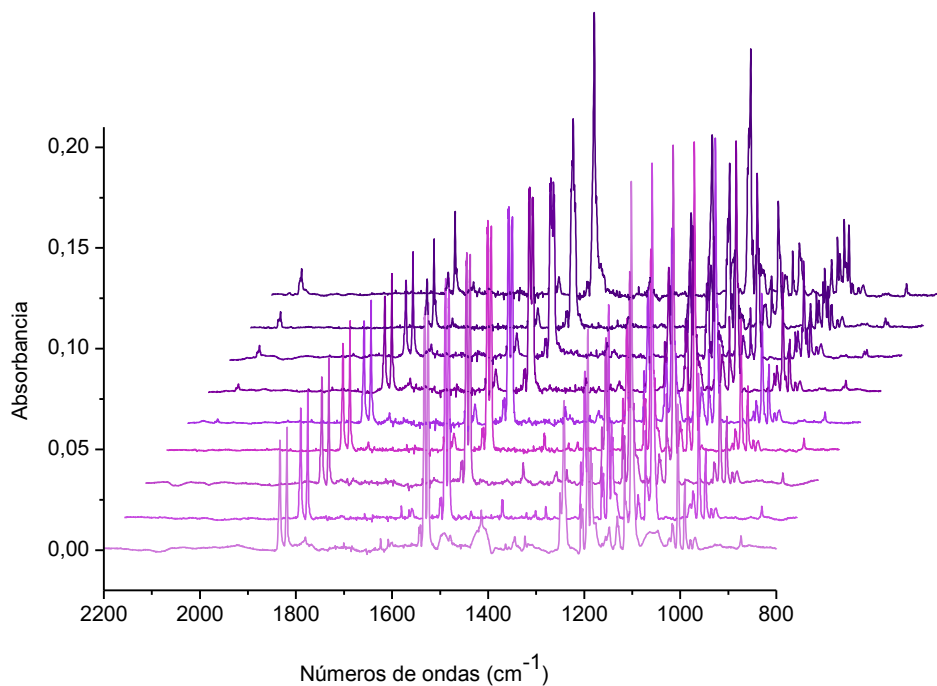


Figura 4.17 Espectros FTIR de la matriz $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{F}_5:\text{Ar}$ en proporción 1:1000 medidos a diferentes tiempos de irradiación entre 2200 y 800 cm^{-1} .

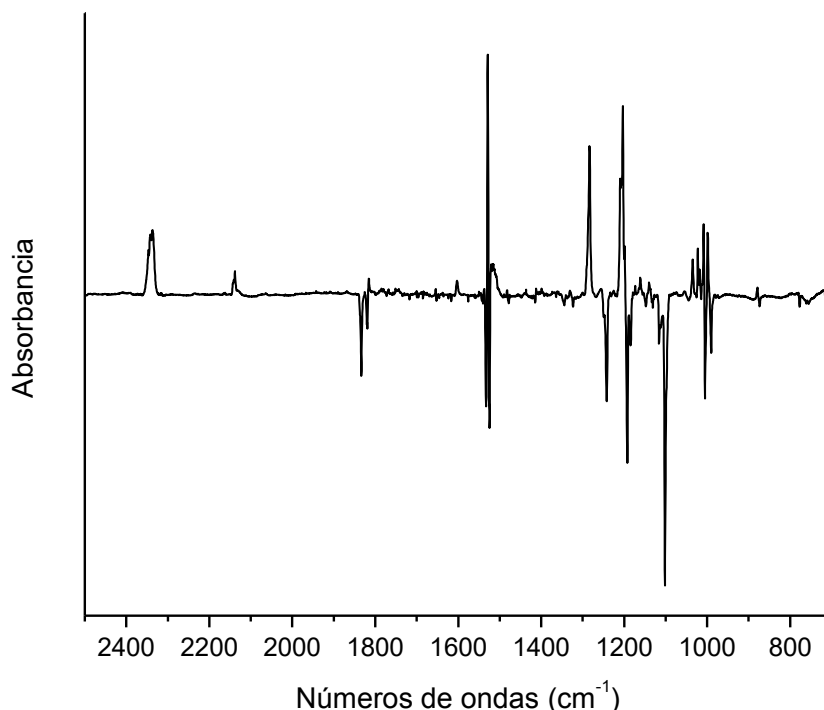
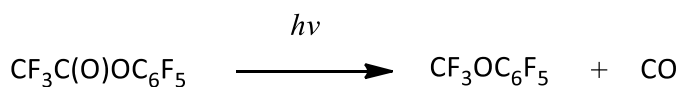


Figura 4.18 Espectro del PFFTFA a tiempo 0 minutos (negativo) y luego de 32 minutos de fotólisis (positivo).

El producto más estable de la fotólisis aparece al primer minuto de irradiación y permanece luego como una especie estable. Dicho comportamiento es respetado por las nuevas absorciones encontradas a 1528, 1524, 1283, 1209, 1207, 1203, 1198, 1008, 998 y 878 cm^{-1} al mismo tiempo que se observa la generación de una nueva banda a 2140 cm^{-1} , la cual se conoce que corresponde a la absorción de la molécula de CO^{28} . Esto sugiere como posible camino de fotólisis la siguiente ecuación:



Dado que no se han encontrado reportes previos acerca de las propiedades vibracionales de la molécula de $C_5F_6OCF_3$, se realizaron cálculos químico-cuánticos para esta especie. El espectro calculado utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311++g(d,p) muestra un aspecto similar al observado luego de 32 minutos de fotólisis, aludiendo la formación este compuesto. A continuación se muestra la similitud de los espectros simulado y experimental (**Figura 4.19**). La asignación de todos los modos vibracionales de la molécula se encuentran en el **apéndice IV (A4 5.2)**.

El estudio de las frecuencias vibracionales teóricas del compuesto $CF_3OC_6F_5$ confirmó la hipótesis del camino de fotólisis y posibilitó la asignación de las principales bandas del producto propuesto. La banda a 1528,4 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento ν (C-C) del anillo perfluorado²⁹. La banda intensa

ubicada en 1283 y 1207 cm^{-1} son originadas en los modos de estiramiento antisimétrico pertenecientes al grupo CF_3 . Los modos de estiramiento $\nu(\text{O}-\text{CF}_3)$ y $\nu(\text{C}_6\text{F}_5-\text{O})$ son de especial importancia ya que son característicos de la especie propuesta. Las señales intensas a 1203 y 1008 cm^{-1} se asignaron a estos dos modos, respectivamente, en acuerdo con los cálculos teóricos, que predicen la ocurrencia de absorciones intensas a 1137 y 991 cm^{-1} debido a estos modos de vibración. En cuanto a la absorción 998 cm^{-1} refiere al modo de estiramientos del enlace C-F del anillo pentafluorofenilo. Por último, la absorción de baja intensidad observada a 878 cm^{-1} se asigna a la de deformación δ C-C-C del anillo pentafluorofenilo como también fue encontrada en análisis vibracionales llevados a cabo en experiencias de matriz de argón en las moléculas de perfluorotolueno, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$, y su radical $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_2^{\cdot}$ ²⁹. En las Figuras 4.20 y 4.21 se muestran las absorciones antes mencionadas.

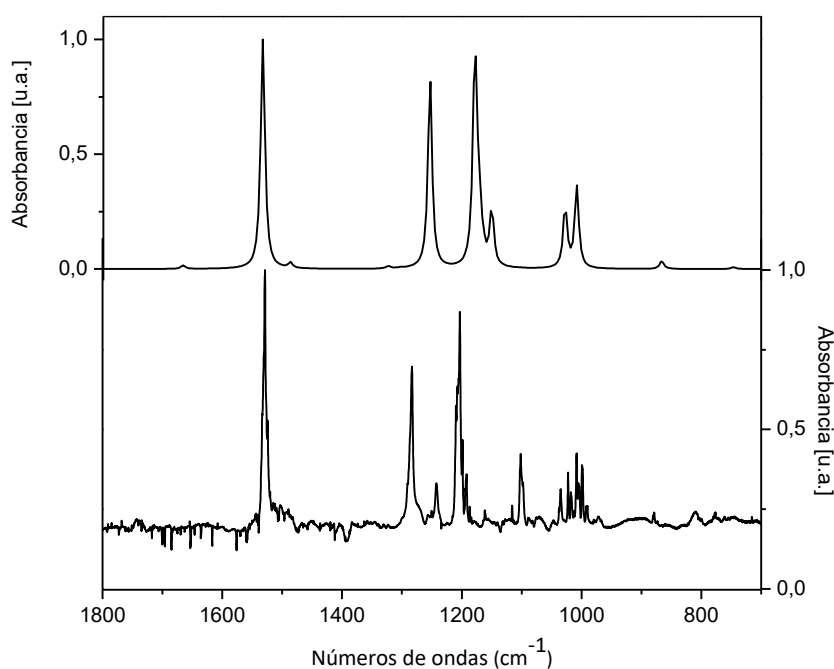


Figura 4.19 Espectro de la matriz a $t=32$ min de irradiación (abajo) y simulado para el $\text{CF}_3\text{OC}_6\text{F}_5$ (arriba) con la aproximación B3LYP/6-311++G**.

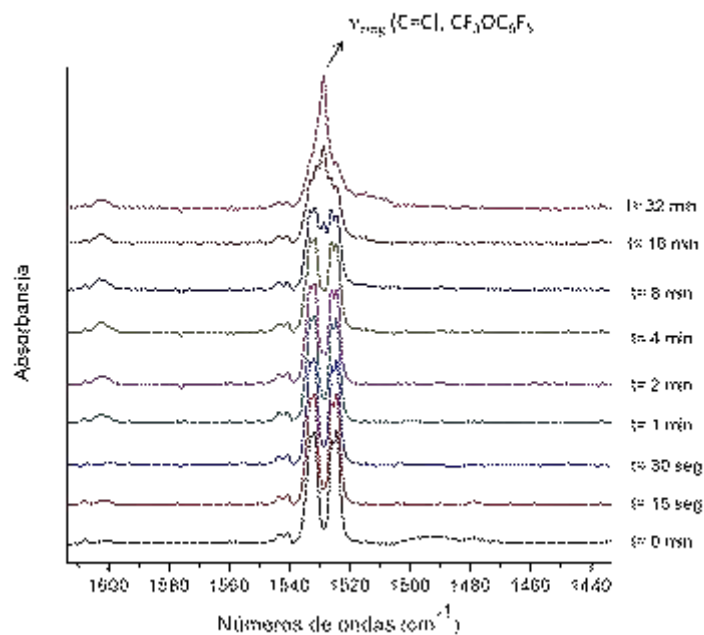


Figura 4.20 Absorciones en la zona del espectro entre $1600-1440\text{ cm}^{-1}$ a los distintos tiempos de exposición a la luz UV para la matriz $CF_3C(O)OC_6F_5:Ar$ en proporción 1:1000.

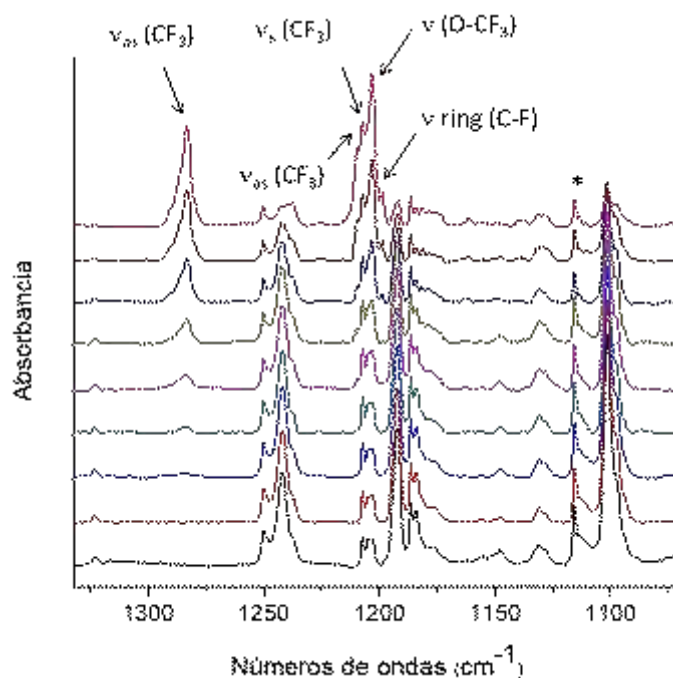


Figura 4.21 Absorciones en la zona del espectro entre $1350\text{ y }1140\text{ cm}^{-1}$ a los distintos tiempos de irradiación para la matriz $CF_3C(O)OC_6F_5:Ar$ en proporción 1:1000.

En la **Figura 4.22** se observa el comportamiento cinético de las bandas intensas antes mencionadas que confirma una vez más al compuesto $\text{CF}_3\text{OC}_6\text{F}_5$ como producto final de fotólisis. Las bandas más importantes se la matriz final se encuentran en la **Tabla 4.11**.

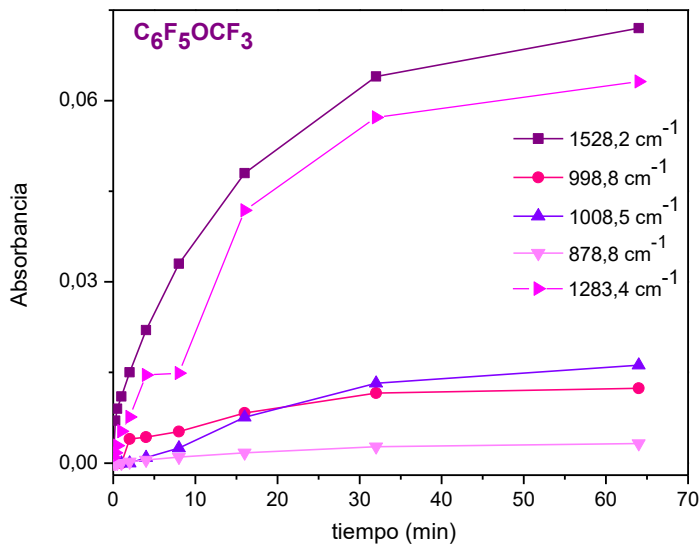


Figura 4.22 Gráfico de absorción en función del tiempo de irradiación para las bandas más intensas del producto de fotólisis propuesto, $\text{CF}_3\text{OC}_6\text{F}_5$.

Tabla 4.11 Frecuencias (cm^{-1}) y asignaciones de las absorciones producidas luego de irradiar con luz UV-Vis ($280 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) una matriz de $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$ en argón a 10K y valores calculados para la especie $\text{CF}_3\text{OC}_6\text{F}_5$.

Matriz de Ar	Asignación		Frecuencias reportadas
	Molécula	Modo de vibración	
2143,3	CO	CO...H ₂ O/CO ₂ par	2143,3 ^a
2141,9	CO	?	2139,9
2140,3	CO	CO...CO par	2140,3 ^a
2138,7	CO	ν (C=O)	2138,6 ^a
2136,7	CO	CO...N ₂ par	2136,7 ^a
1602,7	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν (CC) + δ (CCC)	^b
1528,8	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{ring} (C-C)	^b
1283,4	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{asim} (CF ₃)	^b
1209,5	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{s} (CF)	^b
1207,9	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{as} (CF)	^b
1203,3	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν (O- CF ₃)	^b
1198,7	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{a} (CF ₂)	^b
1008,5	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν (C ₆ F ₅ -O)	^b
998,7	CF ₃ OC ₆ F ₅	ν_{ring} (C-F)	^b
878,6	CF ₃ OC ₆ F ₅	δ_{ring} CCC	^b

^b referencia³⁰, ^b referencia este trabajo.

4.10 Conclusiones

En este capítulo se presentó la preparación, caracterización e identificación de los compuestos PFFTFA, PFTTA y FTTA. Para los casos en que fueron sintetizados en este trabajo, el PFTTA y FTTA, fueron identificados por técnicas de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de núcleos ¹H, ¹³C y ¹⁹F cuyos espectros fueron analizados en detalle. Además se llevó a cabo el análisis conformacional a partir del estudio de poblaciones y la medida de los espectros vibracionales experimentales en fase líquida, fase gaseosa y en matriz de argón dependiendo el caso. Se realizó la asignación de los modos vibración con la ayuda del cálculo del espectro teórico para las conformaciones más estables.

Por otra parte, se obtuvieron los cristales de FTTA y PFTTA mediante la medidas de difracción de rayos X generando el cristal *in-situ* obteniendo de esta manera importante información cristalográfica (parámetros de celda, distancias, ángulos, etc.) y se estudiaron exhaustivamente sus interacciones intermoleculares notando que juegan un papel importante en la estabilización de dichas estructuras.

Se estudiaron además los espectros electrónicos de los tres sistemas insaturados, logrando asignar las bandas del espectro a los principales tránsitos electrónicos con la ayuda de cálculos NBO (*Natural Bond Orbital*) y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

Se realizó el estudio de la reacción fotoquímica del PFFTFA depositado a concentraciones diluidas en una matriz de argón a bajas temperaturas. Se observó la aparición de varias bandas de absorciones en los espectros FTIR recolectados a diferentes tiempos de irradiación y se estudió el comportamiento cinético de dichas bandas. Para las especies conocidas, cuyos espectros se encuentran reportados en la bibliografía, se asignaron las bandas de absorción por comparación de los números de onda. Sin embargo, las bandas más intensas que aparecen con la irradiación, es decir el producto del mecanismo principal de reacción, no pudieron asignarse a una especie conocida por lo que se estudiaron las posibilidades mediante cálculos teóricos. Se encontró de dicha manera, que la reacción de fotólisis del CF₃OC(O)C₆F₅ produce la eliminación de CO formándose el respectivo éter, el trifluorometil pentafluorofenil éter (CF₃OC₆F₅).

4.11 Referencias

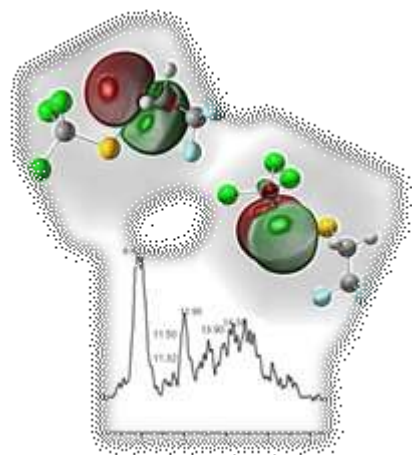
1. Mack, H. G., Oberhammer, H. and Della Védova, C. O. Conformational properties and gas-phase structure of (fluorocarbonyl)sulphenyl chloride, FC(O)SCI; electron diffraction, vibrational analysis, and ab initio calculations. *J. Phys. Chem.* 95, 4238–4241 (1991).
2. Romano, R. M., Della Védova, C. O. & Downs, A. J. Matrix Photochemistry of CH₃C(O)SX Molecules with X = H, CH₃, and C(O)CH₃: Formation of Ketene in Another Decomposition Channel of Sulphenyl Carbonyl Compounds. *J. Phys. Chem. A* 106, 7235–7244 (2002).

3. Erben, M. F. et al. Anomeric and Mesomeric Effects in Methoxycarbonylsulphenyl Chloride, $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$: An Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* 41, 1064–1071 (2002).
4. Gobbato, K. I., Della Védova, C. O., Mack, H.-G. & Oberhammer, H. Structures and Conformations of (Trifluoromethyl)thioacetic Acid, $\text{CF}_3\text{C(O)SH}$, and Derivatives $\text{CF}_3\text{C(O)SCH}_3$ and $\text{CF}_3\text{C(O)SCI}$. *Inorg. Chem.* 35, 6152–6157 (1996).
5. Ulic, S. E., Della Védova, C. O., Hermann, A., Mack, H.-G. & Oberhammer, H. Preparation and Properties of Trifluorothioacetic Acid- S-(trifluoromethyl)ester, $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$. *J. Phys. Chem. A* 112, 6211–6216 (2008).
6. Lorena Picone, A., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. and Romano, R., Experimental and theoretical characterization of molecular complexes formed between OCS and XY molecules (X, Y = F, Cl and Br) and their role in photochemical matrix reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 563–571 (2010).
7. Geronés, M. et al. He I Photoelectron Spectra and Valence Synchrotron Photoionization for XC(O)SCI (X = F, Cl) Compounds. *J. Phys. Chem. A* 112, 2228–2234 (2008).
8. Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J. & Greene, T. M. Matrix Photochemistry of syn-(Chlorocarbonyl)sulphenyl Bromide, syn- ClC(O)SBr : Precursor to the Novel Species anti- ClC(O)SBr , syn- BrC(O)SCI , and BrSCI . *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5794–5801 (2001).
9. Hershfield, R. and Schmir, G. L. Hydrolysis of acyl-activated thiol esters. Acid catalysis and acid inhibition. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3994–4002 (1973).
10. Della Védova, C. O. and Rubio, R. E., Photolysis of matrix-isolated perfluoroacetyl chloride, $\text{CF}_3\text{C(O)Cl}$. *J. Mol. Struct.* 321, 279–281 (1994).
11. Nyquist, R. A. and Potts, W. J. Characteristic infrared absorption frequencies of thiol esters and related compounds. *Spectrochim. Acta* 15, 514–538 (1959).
12. Bock E., Queen A., Brownlee S., Nour T. A. and M. N. Paddon-Row. A Study of d-Orbital Effects in Esters of Trifluorothiolacetic Acid. A Comparison of Evidence from Dipole Moment and Kinetic Data. *Can. J. Chem.* 52, 3113–3118 (1974).
13. Sakakibara, S.; Inukia, N. The Trifluoroacetate Method of Peptide Synthesis. I. The Synthesis and Use of Trifluoroacetate Reagents. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 38, 1979 (1965).
14. Jamieson, W. D. and Peach, M. E. The mass spectra of some pentafluorophenylthio derivatives. *Org. Mass Spectrom.* 8, 147–160 (1974).
15. Yeowell-O’Connell, K., McDonald, T. A. and Rappaport, S. M. Analysis of Hemoglobin Adducts of Benzene Oxide by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Anal. Biochem.* 237, 49–55 (1996).
16. Roth, P. J., Wiss, K. T., Zentel, R. & Theato, P. Synthesis of Reactive Telechelic Polymers Based on Pentafluorophenyl Esters. *Macromolecules* 41, 8513–8519 (2008).
17. Andrade, L. C. R. , Paixão, J. A. , M. J. M. de Almeida, E. J. Tavares da Silva and F. M. Fernandes

- Roleira, Pentafluorophenyl 3-phenylprop-2-enoate. *Acta Cryst.* E62, o193-194 (2006).
18. Chan Bun, Tan Eng W. and Blackman Allan G., Pentafluorophenyl 3-chloro-3-phenylpropanoate. *Acta Cryst.* E57, o725–o726 (2001).
 19. Frank H. Allen, Olga Kennard, and D. G. W. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds. *J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS.* 11, s1–s19 (1987).
 20. Choudhury, A. R., Urs, U. K., Guru Row, T. N. and Nagarajan, K. Weak interactions involving organic fluorine: a comparative study of the crystal packing in substituted isoquinolines. *J. Mol. Struct.* 605, 71–77 (2002).
 21. Chopra, D., Nagarajan, K. and Guru Row, T. N. Polymorphism in 1-(4-Fluorophenyl)-3,6,6-trimethyl-2-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-4H-indol-4-one: A Subtle Interplay of Weak Intermolecular Interactions. *Cryst. Growth Des.* 5, 1035–1039 (2005).
 22. Torrico-Vallejos, S., Erben, M. F., Boese, R. and Della Védova, C. O., Methoxycarbonyl trifluoromethyl disulfide, $CH_3OC(O)SSCF_3$: Synthesis, structure and conformational properties. *New J. Chem.* 34, (2010).
 23. Monika Grzegorzczuk and Maria Gdaniec. 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decafluoro- diphenylamine and its 1:1 cocrystal with diphenylamine. *Acta Cryst.* o419–o422 (2006).
 24. Gdaniec, M. 2,3,4,5,6-Pentafluoroaniline. *Acta Cryst.* E63, o2954 (2007).
 25. Olsen, Jacob A., Banner, David W., P. S., Sander Ulrike Obst, D'Arcy Allan, M. S. and Miller Klaus, and F. D. A Fluorine Scan of Thrombin Inhibitors to Map the Fluorophilicity/Fluorophobicity of an Enzyme Active Site: Evidence for $C-F \cdots C=O$ Interactions. *Angew. Chem.* 42, (2003).
 26. Kadam, P. E. Matrix Isolation of Highly Reactive Organic Intermediates. (Ruhr Universität Bochum, 2017).
 27. Lin, R. L. R. and K. C. Infrared Spectra of trifluoacetic acid and trifluoroacetic anhydride. *Spectrochim. Acta* 27A, 2445–2460 (1971).
 28. Dubost, H., Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrix. *Chem. Phys.* 12, 139–151 (1976).
 29. Baskir, E. G., Korolev, V. A., Mal'tsev, Uisas K., Tamash I., and Nefedov, O.M., Mass spectrometric and IR spectroscopic study of the perfluorobenzyl radical.
 30. Gómez Castaño J.A. et al. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: Reinvestigation of the CO_2 dimer and $CO_2 \cdots N_2$ complex. *J. Mol. Struct.* 881, 68–75 (2008).

Capítulo 5

*Disulfuros de R-triclorometilo, CCl_3SSR
($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)*



5.1 Motivación

Con el fin de estudiar las propiedades electrónicas del nivel de valencia de una familia de compuestos disulfuro, se sintetizaron y midieron los espectros fotoelectrónicos para las especies CCl₃SSCH₂CH₃, CCl₃SSCH₂CF₃, CCl₃SSC(CH₃)₃, CCl₃SSC₆H₅ y CCl₃SSC(O)CH₃. Como puede apreciarse, se trata de un grupo de sustancias del tipo disulfuros de R-triclorometilo (que contienen al grupo CCl₃-) unido a un enlace disulfuro S-S sustituidos a su vez con grupos de distintas naturaleza. Se intenta de esta manera lograr una primera sistematización de resultados, que permita establecer comparaciones entre dichas moléculas, a fin de comprender las características electrónicas del grupo disulfuro y la influencia de sustituyentes.

5.2 Introducción

Los estudios relacionados con la configuración electrónica de valencia de compuestos conteniendo el grupo –SS– reportados en la literatura son muy escasos y limitados. En nuestro grupo de trabajo se han estudiado las especies FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F, permitiendo analizar el efecto de la presencia del grupo FC(O)- sobre el enlace disulfuro¹. Es así que tomando como base los resultados reportados en sustancias similares, a partir de la medida de espectros electrónicos y la asignación de las bandas, es posible el plantear una correlación respecto a las propiedades electrónicas y su correlación con otras propiedades moleculares².

Los compuestos disulfuros han sido estudiados desde diferentes aspectos que permiten conocer una variedad de propiedades fundamentales. Por ejemplo, a partir de estudios estructurales y conformacionales, se conoce que la geometría molecular alrededor del enlace SS es del tipo “gauche”, similar a la conocida estructura “de libro abierto” típica para peróxidos, en un claro ejemplo de propiedades compartidas entre diferentes elementos del grupo de los Calcógenos. Asimismo, se conoce tanto la reactividad como la cinética que obedecen los disulfuros en reacciones químicas de diferente tipo. Sin embargo, propiedades electrónicas básicas como energías de ionización son desconocidas para este tipo de moléculas. Más allá del interés que en sí mismo presenta el conocimiento de nuevas propiedades físicoquímicas, el caso particular del estudio de la estructura electrónica, representa un aspecto de relevante a fin de lograr una comprensión acabada del resto de las propiedades antes mencionadas. En el presente capítulo se presentan los resultados sistemáticos dirigido hacia el conocimiento de la estructura electrónica de valencia de especies disulfuro.

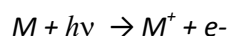
5.3 Fenómenos de ionización y excitación electrónica

Los fenómenos de ionización o excitación electrónicos en átomos o moléculas pueden ser producidos tanto mediante el uso de partículas (especialmente electrones, pero también átomos excitados) como de

radiación electromagnética (fotones de cierta energía). No obstante, existe una diferencia muy importante entre los fenómenos inducidos por el bombardeo de un blanco con fotones o con partículas. Esta diferencia consiste en el hecho de que un fotón debe ser aniquilado en el evento, mientras que una partícula, por ejemplo un electrón, mantiene su identidad luego de la excitación o la ionización. Así, en un proceso típico, el llamado electrón primario choca con el blanco y es dispersado con una cierta energía, la diferencia de energía se imparte al blanco causando la excitación o ionización del mismo. En cambio, en el caso de impacto fotónico toda la energía del fotón es transferida al blanco molecular (excepto en el caso especial del fenómeno de dispersión Compton). Así, tanto los fenómenos de excitación o de ionización causados por radiación electromagnética son procesos “resonantes”, que solo pueden ocurrir cuando la energía del fotón, $h\nu$, es coincidente con la diferencia de energía entre los estados de energía final e inicial de la especie que actúa como blanco de la radiación. En la presente tesis de doctorado se utilizó en particular la radiación electromagnética para producir la ionización de distintas moléculas estudiadas.

5.3.1 Espectroscopía fotoelectrónica

Según la IUPAC³, la espectroscopia fotoelectrónica (PES, Photoelectron Spectroscopy) es la *técnica espectroscópica que consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una sustancia por la incidencia de fotones energéticos (monocromáticos)*. El rango de energías que abarca la técnica se encuentra comprendida entre 10 y 45 eV por lo que la técnica también se conoce como “espectroscopia fotoelectrónica de ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Los fundamentos que subyacen la utilización de la espectroscopia fotoelectrónica como técnica que permite obtener información de los potenciales de ionización de los electrones en un orbital, puede considerarse como asociados a principios del Efecto Fotoeléctrico⁴. Si un fotón que incide sobre un átomo o una molécula tiene suficiente energía, puede ionizar a la especie en cuestión:



La energía cinética del electrón eyectado (fotoelectrón) no dependerá de la intensidad de la radiación fotónica incidente. La Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico permite obtener la relación existente entre la energía del fotón impactante, $h\nu$, con la energía de ionización I de la especie que actúa como blanco y la energía cinética K del fotoelectrón eyectado:

$$K = h\nu - I, h\nu \geq I$$

Este valor de la energía cinética corresponde a un valor aproximado, ya que se está despreciando la energía cinética remanente en el ión que se forma, y tampoco tiene en cuenta el hecho de que en el caso de moléculas, el ión resultante puede ser formado en estados vibracionales o rotacionalmente excitados.

La primera de estas aproximaciones generalmente no tiene consecuencias importantes ya que los fenómenos de ionización no escapan al principio de conservación del momento, que requiere que el electrón eyectado –la especie más liviana– sea quien acarree consigo la mayor parte de la energía cinética. La segunda de las limitaciones puede ser importante, en cuyo caso la expresión anterior debe explicitar el contenido de energía vibracional y/o rotacional de ión formado. Entonces, para el estudio de moléculas mediante espectroscopia fotoelectrónica, la Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico es:

$$K_n = h\nu - I_n - E^{vib} - E^{rot}$$

Donde n representa al racimo n ésimo de electrones y E^{vib} y E^{rot} son respectivamente los valores de energía vibracional y rotacional de los estados vibracionales y rotacionales en que queda formado el ión luego de la ionización.

El teorema de Koopman⁵, establece que la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital molecular dado es aproximadamente igual –en valor absoluto- a la energía orbital de Hartree-Fock del orbital molecular. De dicho enunciado se desprende que en términos experimentales, el parámetro que se relaciona de manera más cercana a la energía de un orbital es el potencial de ionización de un electrón ocupando dicho orbital. El espectro fotoelectrónico proporciona entonces una determinación directa de las energías de los orbitales moleculares y contribuye al conocimiento de la estructura electrónica molecular.

La espectroscopia fotoelectrónica consiste entonces en irradiar una muestra con luz monocromática (normalmente proveniente de una lámpara de helio, $h\nu = 21,21 \text{ eV}$ ¹). Como esta energía puede ser suficiente para la ionización de varios electrones, el efecto neto de la irradiación de una muestra dada es la formación de “racimos” de electrones, cada uno de ellos consistentes en una cierta cantidad de electrones de igual energía provenientes de un mismo orbital (todos estos orbitales tienen un valor de I menor que la energía de la radiación incidente) de diferentes moléculas de la muestra. La cantidad de electrones presentes en cada uno de estos racimos dependerá de la probabilidad de ionización (sección eficaz de ionización), una propiedad intrínseca del orbital en estudio. La probabilidad que ocurra un proceso que involucre a dos fotones actuando en una misma molécula es despreciablemente baja, al menos en las condiciones de trabajo de los espectrofotómetros comúnmente utilizados.

Mediante la espectroscopia fotoelectrónica es posible medir la intensidad y la energía cinética de los diferentes racimos de electrones formados en el proceso de ionización. Los analizadores de energía comúnmente utilizados en un espectrofotómetro son del tipo de deflexión electrostática o magnética. Una vez que llegan al analizador, los electrones recorren diferentes caminos dependiendo de la velocidad con que entraron y el valor del campo deflector. Este campo se varía progresivamente de manera que todos los

¹ Se utiliza como fuente de excitación la radiación proveniente de una lámpara de descarga conteniendo helio a baja presión. En las condiciones normalmente utilizadas de voltajes aplicados y presión de gas, el 97 % de los átomos de He sufren una excitación electrónica del estado fundamental electrónico $1s^2$ al estado electrónico excitado $1s^1 2p^1$, cuya relajación emite fotones de energía 21,21 eV.

racimos de electrones hacen foco en una rendija de salida. Los electrones que pasan la rendija de salida chocan contra un detector dando origen a una señal. De esta manera, un espectro fotoelectrónico consiste en una gráfica que da cuenta del número de electrones que se registran para diferentes valores de campo aplicado en el analizador, o diferentes valores de energía cinética de los electrones. Una dada transición de ionización directa no está restringida por ninguna regla de selección de simetría debido a que el electrón eyectado puede adoptar el momento angular necesario y hacer que el proceso tenga un dipolo eléctrico permitido. Por tanto, puede observarse la ionización hacia cualquier estado excitado catiónico obtenido mediante la remoción de un electrón dentro del rango de energías fotónicas utilizado. Esto es, pueden observarse ionizaciones correspondientes a la eyección de electrones de cualquiera de los orbitales ocupados. La remoción de un electrón produce un cambio en la estructura electrónica y de enlace de una molécula, resultando en un cambio de sus separaciones internucleares de equilibrio. Si el cambio geométrico es suficientemente grande, la transición más probable desde el estado fundamental de la molécula neutra corresponde a estados vibracionales excitados del estado iónico final. Cuando estos estados vibracionales están resueltos, el cambio en el espaciado vibracional del estado inicial y final, da una medida del cambio en las frecuencias vibracionales y las constantes de fuerza asociadas con la excitación. El patrón de intensidades de transición hacia los niveles vibracionales excitados, relacionado con los factores de Franck-Condon (A5 1), da una medida del cambio en las distancias de enlace.

La probabilidad de ionización depende de la energía del fotón incidente, el carácter atómico de los orbitales ionizados, el ángulo al cual son colectados los fotoelectrones y la naturaleza o estado de polarización de los fotones incidentes. Estas probabilidades de fotoionización son entendidas en términos de secciones eficaces de fotoionización. La dependencia de las secciones eficaces de ionización con la energía de ionización es particularmente útil en la asignación de espectros fotoelectrónicos de moléculas poliatómicas. Aunque en éste capítulo solo nos limitaremos al estudio de electrones de valencia, es importante destacar que, de manera similar a lo referido en los párrafos anteriores, se puede realizar el estudio de la estructura electrónica del carozo atómico mediante la absorción de radiación con energías fotónicas mayores. Esto produce la ionización de electrones internos, dando lugar a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) “X-ray Photoelectron Spectroscopy”) aproximadamente en el rango de 200 a 2000 eV² (Esta técnica también conocida con el nombre de ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, fue desarrollada por Kai M. Siegbahn, Premio Nóbel de Química 1981). Para esta región de energías, se encuentra que una molécula absorbe radiación en zonas muy específicas del espectro, correspondientes a los bordes de absorción de los átomos que componen la molécula. Estas transiciones corresponden a excitaciones de electrones de capas internas, donde los orbitales pueden representarse

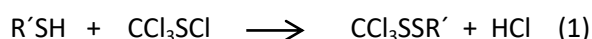
²La utilización de radiación electromagnética en la zona comprendida entre aproximadamente 50 y 200 eV, en el extremo del ultravioleta lejano y el comienzo de los rayos X suaves, da origen a las denominadas técnicas de ultravioleta de vacío (VUV Vacuum ultraviolet) o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X suaves SXPS (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy).

como pertenecientes al tipo orbitales atómicos. Sin embargo, en cada región de ionización de electrones internos se encuentran manifestaciones de una gran cantidad de fenómenos “moleculares”. De esta manera, a través de la excitación de electrones internos pueden estudiarse las características de la estructura electrónica de la molécula.

5.4 Síntesis

Advertencia: El perclorometil mercaptano, CCl₃SCI, es una sustancia altamente tóxica, corrosiva y olorosa, tanto por contacto como por inhalación debido a su alta volatilidad. Causa graves quemaduras en la piel y es altamente irritante y obstructivo para las vías respiratorias. Debe manipularse en condiciones conformes a la peligrosidad de la sustancia, asegurar una ventilación adecuada, especialmente en áreas confinadas. Usar el equipamiento correspondiente. En éste trabajo se utilizaron para su manipulación técnicas manométricas de vacío bajo campana de extracción y se extremaron las medidas de seguridad para evitar y minimizar de esta manera cualquier posible contacto con la sustancia.

Los disulfuros de triclorometilo CCl₃SSR (R= CH₂CH₃, CH₂CF₃, C(O)CH₃, C(CH₃)₃, C₆H₅, y C(O)CH₃) fueron obtenidos mediante la siguiente ecuación general^{6,7}:



Luego de la reacción se evidencia la pérdida del color amarillo fuerte del CCl₃SCI obteniéndose en todos los casos un líquido de color levemente amarillento como producto final. Los detalles experimentales en cada caso se encuentran en el apéndice VI. Las sustancias se purificaron mediante destilaciones fraccionadas utilizando el método “trampa a trampa”. La pureza final fue controlada por medidas de resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja en la fase líquida.

5.5 Análisis de resonancia magnética nuclear

Se midieron los espectros de resonancia magnética nuclear para las moléculas de fórmula CCl₃SS-R (R= CH₂CH₃, CH₂CF₃, C(CH₃)₃, C₆H₅ y C(O)CH₃). Los valores de desplazamientos en ppm de los núcleos ¹H, ¹³C y ¹⁹F se muestran en la **Tabla 5.1**.

En los casos de los sustituyentes alquílicos, CH₂CH₃, CH₂CF₃ y C(CH₃)₃ en el espectro protónico se obtuvieron las constantes de acoplamiento. Para el CCl₃SSCH₂CH₃ se observan dos señales a δ = 1,4 (t, J= 7,4 Hz, 3H) y 3,2 ppm (q, J= 7,4 Hz, 2H) y para el CCl₃SSCH₂CF₃ una señal a δ = 3,7 ppm (q, J= 9,6 Hz, 2H). El análogo terbutilo presenta una única señal a 1,5 ppm correspondiente los átomos de hidrógeno químicamente equivalente. En el CCl₃SSC₆H₅ se observan dos grupos de señales multipletes en la zona de 7,7-7,6 y 7,5-7,3 ppm que corresponden a los

hidrógenos adyacentes al átomo de azufre, a mayores valores de desplazamiento químico, y los tres hidrógenos restantes del anillo aromático, respectivamente. Y por último el $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ presenta una única señal con un desplazamiento ubicado en 2,6 ppm.

Como se conoce, el aumento en la densidad electrónica sobre un enlace C-H produce un mayor apantallamiento y por lo tanto las señales aparecen desplazadas a mayores campos tal como se logra observar en el caso del $\text{CCl}_3\text{SCH}_2\text{CF}_3$. La señal de su único hidrógeno $-\text{CH}_2-$ se ve desplazada a mayores campos por efecto inductivo del átomo de halógeno vecino siendo la variación de $\Delta\delta = 2,6$ ppm respecto a su análogo de hidrógeno. Las constantes de acoplamiento también se ven afectadas por este fenómeno siendo mayor para la molécula halogenada. Los espectros de ^{13}C mostraron las señales esperadas para las especies en estudio y en la Tabla 6.1 puede observarse que las señales para el carbono perclorometilo (CCl_3) presenta valores de desplazamiento similares en todos los casos, del orden de 100 ppm.

Tabla 5.1 Desplazamientos de resonancia magnética nuclear en ppm (^1H , ^{13}C y ^{19}F) para los compuestos de fórmula $\text{CCl}_3\text{SS-R}$ (Entre paréntesis multiplicidad, constante de acoplamiento, integración, número de carbono equivalente).

Resonancia magnética nuclear			
-R	^1H	^{13}C	^{19}F
CH_2CH_3	1,4 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H) 3,2 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H)	101,4 (CCl_3) 33,8 (CH_2) 14,4 (CH_3)	-
CH_2CF_3	3,7 (q, $J = 9,6$ Hz, 2H)	124,6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 274,7$ Hz) 103,5 (CCl_3) 41,9 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32,2$ Hz)	-66,49
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1,5 ppm (s, 9H)	100,2 (CCl_3) 50,1 (C1) 31,1 (C2)	-
C_6H_5	7,7 – 7,6 (m, 2H), 7,5 – 7,3 (m, 3H).	134,9 (C1) 129,7 (C2) 129,3 (C3) 128,6 (C4) 100,6 (CCl_3)	-
$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	2,6 (s)	189,4 (C=O) 99,3 (CCl_3) 28,9 (CH_3)	-

5.6 Espectrometría de masas

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, acoplado en la cámara de fotoionización del equipo de espectroscopía fotoelectrónica, permite por un lado confirmar que no han ocurrido procesos de

descomposición en la muestra originalmente introducida y por otro lado tener una primera idea de cuáles son los canales de ionización abiertos tras la ionización.

Se determinaron los espectros de masas simultáneamente con los respectivos de fotoionización electrónica. En la tabla podemos observar los principales fragmentos producidos por pérdidas lógicas para cada molécula como resultado de la ionización con fotones provenientes de la fuente de HeI (21,21 eV). Las fragmentaciones detectadas corroboran la identidad del compuesto y le dan confiabilidad al espectro fotoelectrónico determinado para cada caso.

Tabla 5.2 Principales fragmentos detectados por espectrometría de masas de tiempo de vuelo para las moléculas de fórmula CCl_3SS-R .

Espectrometría de masas		
Molécula	m/z	Fragmento
$CCl_3SSCH_2CH_3$	29	CH_2CH_3
	61	SCH_2CH_3
	78	$SSCH_2$
	93	$SSCH_2CH_3$
	118	CCl_3
	162	CCl_2SSCH_2
$CCl_3SSCH_2CF_3$	46	SCH_2
	64	SS
	83	CH_2CF_3
	147	$SSCH_2CF_3$
	246	$CCl_3SSCH_2CF_3$
$CCl_3SSC(O)CH_3$	43	$C(O)CH_3$
	60	SCO
	118	CCl_3
	155	$CClSSC(O)CH_3$
$CCl_3SSC(CH_3)_3$	27	$C(CH_3)$
	42	$C(CH_3)_2$
	57	$C(CH_3)_3$
	91	$SSC(CH_3)_3$
	118	CCl_3
$CCl_3SSC_6H_5$	77	C_6H_5
	118	CCl_3
	150	CCl_3S

5.7 Estudio teóricos sobre la estructura y geometría conformacional

Con el fin de obtener una aproximación de los valores de energías de ionización se realizaron cálculos químico-cuánticos utilizando las llamadas funciones de Green (disponible en el programa de cálculo Gaussian 03W), mediante el método OVGf, “Outer Valence Green’s Function” que permite obtener las energías asociadas con los orbitales de valencia.

La energía de los orbitales moleculares depende de la estructura de la molécula. En el caso de orbitales de valencia, su ordenamiento relativo se encuentra especialmente influenciado por la

conformación molecular. Otra propiedad molecular que afecta la forma del espectro fotoelectrónico es la simetría de los orbitales moleculares. Así, el estudio del equilibrio conformacional adquiere relevancia a fin de conocer la estructura de la forma más estable de la especie en estudio.

Se llevaron a cabo cálculos OVGF empleando el conjunto base extendido 6-311++G** con la geometría optimizada de las conformaciones más estables mediante la aproximación B3LYP/6-31+G*. En la **Figura 5.1** se presentan las curvas de energía potencial estudiadas alrededor del enlace S-S para las moléculas CCl_3SSR ($\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2$, CF_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y C_6H_5). Las conformaciones más estables encontradas para cada una de ellas se encuentran en la **Figura 5.2** con sus energías relativas en kcal/mol.

Figura 5.1 Curvas de energía potencial alrededor del enlace S-S calculadas para los disulfuros CCl_3SSR aquí estudiados.

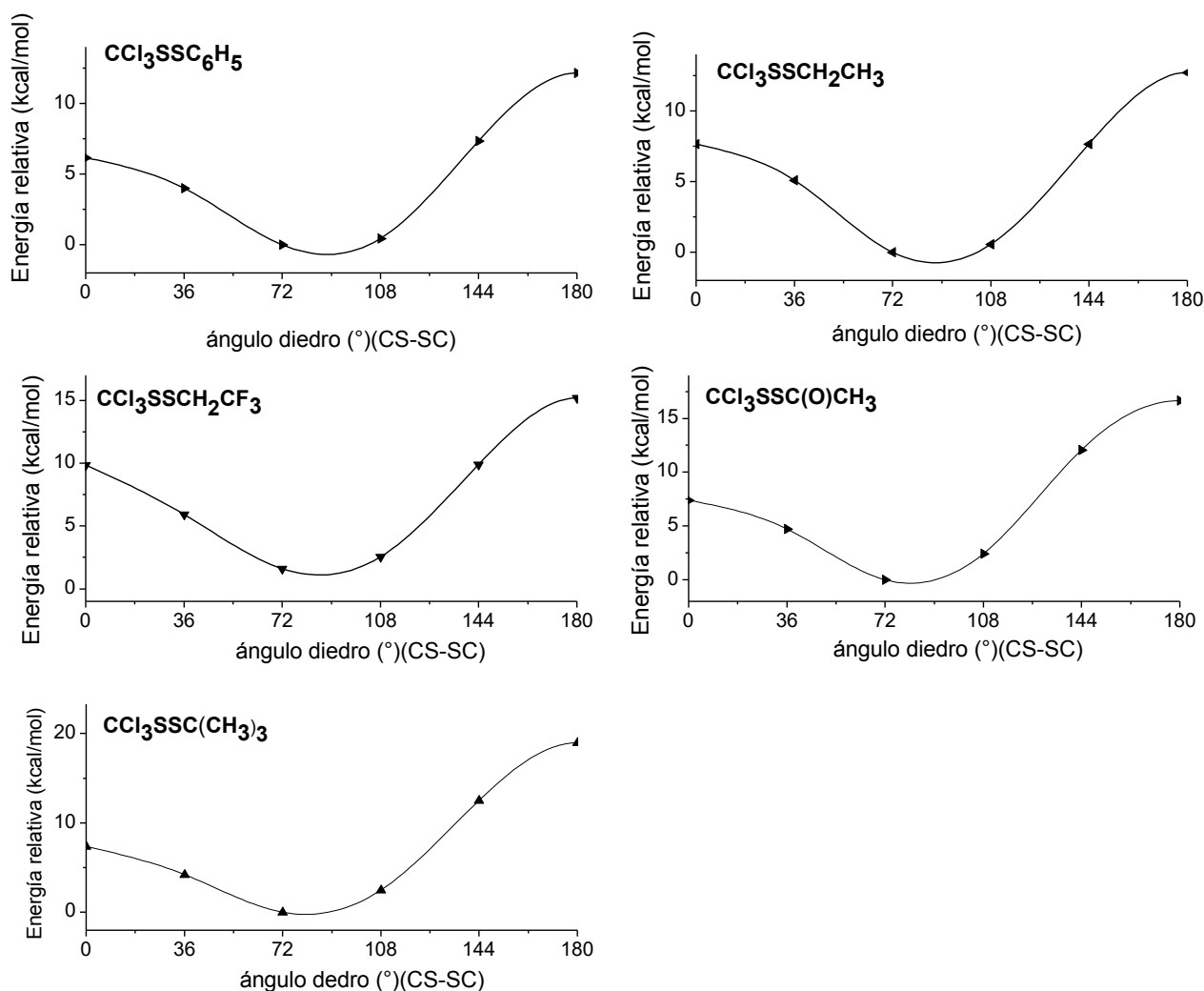
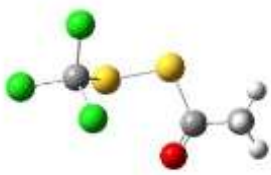
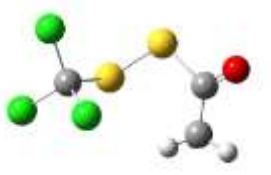




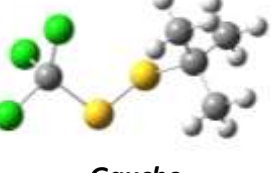



Figura 5.2 Conformaciones más estables para la serie CCl_3SSR calculadas con el método B3LYP/6-31++G**.

$\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$	 <p><i>gauche-syn</i> (0,00)</p>	 <p><i>gauche-anti</i> (0,93)</p>
$\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	 <p><i>Gauche-synclinal</i> (0,00)</p>	 <p><i>Gauche-antiperiplanar</i> (0,34)</p>
$\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$	 <p><i>Gauche-synclinal</i> (0,00)</p>	 <p><i>Gauche-anticlinal</i> (1,60)</p>
$\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$	 <p><i>Gauche</i> (0,00)</p>	
$\text{CCl}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$	 <p><i>Gauche</i> (0,00)</p>	

Las moléculas $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ neutras muestran una estructura *gauche* alrededor del enlace S-S de con un ángulo diedro ($\phi = (\text{CS-SC}) / \text{B3LYP/6-311++g(d,p)}$) de 93,1 y 93,4° respectivamente.

Un segundo ángulo diedro de importancia involucra al grupo S-S-C-C, que determina la orientación relativa del enlace C-C del resto alquílico (etilo y trifluoroetilo) respecto al enlace S-S. En ambos casos la conformación más favorable resultó ser la *synclinal* con ángulos de ϕ (SS-CC) = 65,6 y 88,6°, mientras que la segunda forma en energía creciente resultó ser la conformación *antiperiplanar* (ϕ (SS-CC) = 174,7°) para el $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y *anticlinal* (ϕ (SS-CC) = -140,4°) en el caso del $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.

La conformación alrededor del enlace S-S para el disulfuro de acetil perclorometilo, $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$, es también *gauche*, mientras que la forma más estable cuando se analiza orientación del grupo carbonilo respecto al enlace S-S, es decir el ángulo diedro ϕ (SS-C=O), resultó ser la forma *synperiplanar* (ϕ (SS-C=O) = 2°), seguido por la forma *antiperiplanar*. Como hemos mencionado a lo largo de la tesis, estas dos conformaciones son esperables para moléculas del tipo $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$ resultando la forma *syn* la favorecida energéticamente en la mayoría de los casos.

Un análisis teórico similar predice un ángulo diedro ϕ (CS-SC) = 90,1° para la molécula de $\text{CCl}_3\text{SSC}_5\text{H}_6$ presentando de la misma manera que las especies anteriores una conformación *gauche* alrededor del enlace disulfuro.

Por último el cálculo de la curva de energía potencial para el caso del disulfuro de *terbutil* perclorometilo, $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$, presenta un mínimo global a un valor de ángulo diedro igual a ϕ (CS-SC) = 108,0°. Dicho valor fue coincidente con el valor experimental de 107,1 (2) ° obtenido en este trabajo de tesis por difracción de rayos X medidos *in-situ* para un cristal formado a bajas temperaturas. Este valor se encuentra muy alejado del valor esperado para ángulos diedros R-S-S-R' en disulfuros (idealmente 90°), esto puede atribuirse principalmente al factor estérico ocasionado por el grupo *terbutilo* voluminoso. En la **Tabla 5.3** se observan las distancias de enlace y ángulos diedros calculados para esta familia de disulfuros.

<i>CCl</i> 3SS-R	<i>d</i> (S-S)/Å	\angle (CS-SC)°
C(CH₃)₃	2,080/ 2,019(8)	108,0/ 107,1(2)
C₆H₅	2,082	90,1
CH₂CH₃	2,074	93,1
C(O)CH₃	2,053	96,7
CH₂CF₃	2,073	93,4

*En *negrita* valor experimental

Tabla 5.3 Distancias de enlace S-S y ángulos diedros ϕ (R-S-S-R').

Como puede notarse, las longitudes del enlace S-S tabuladas varían entre 2,08 y 2,05 Å, del orden de los valores experimentales reportados para los disulfuros -FC(O)SSCF₃ (2,027(4) Å), But-SS-tBu (2,018(4) Å), CF₃SSCF₃ (2,030(5) Å) y CH₃SSCH₃ (2,029(3) Å)- entre otros encontrados^{8,9}. En tanto la variación de los ángulos diedros R-S-S-R es más evidente. Las moléculas que se listan en la tabla se caracterizan con valores de ángulos superiores, aun así cercanos, a 90° excepto el valor del disulfuro de triclorometil *terbutilo* donde

dicho valor difiere en 17° del valor ideal. El valor de $107,1^\circ$ es notoriamente grande para este tipo de compuestos donde es esperable un ángulo de 90° . Esto recuerda al ángulo más alto encontrado para este tipo de compuestos es de $128,3(3)^\circ$ para el But-SS-tBu¹⁰ donde de manera similar podemos observar que la presencia de grupos voluminosos afecta directamente en los parámetros geométricos de la molécula, específicamente en el ángulo R-S-S-R que adopta.

La información complementaria, parámetros geométricos y tablas de distancias de enlaces y ángulos se encuentran en el **Apéndice V**. Así mismo, en la **Figura 5.3** se puede observar la estructura cristalina y en la **Tabla 5.3** la información sobre el análisis estructural y de refinamiento.

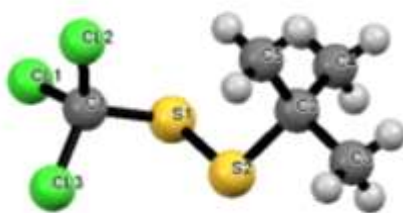


Figura 5.3 Estructura molecular del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$ obtenida por difracción de rayos X a bajas temperaturas.

5.7.1 Interacciones en el cristal del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$

Adicionalmente se estudiaron las interacciones de la molécula en el cristal. La estructura se encuentra estabilizada por interacciones del tipo $\text{S}\cdots\text{Cl}$ como se muestra en la **Figura 5.4**.

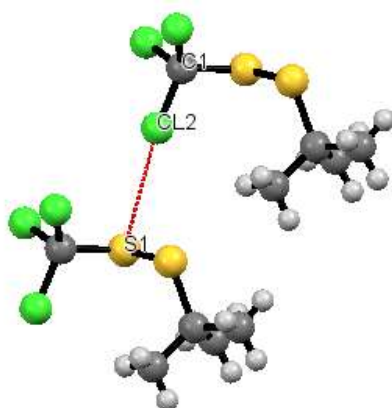


Figura 5.4 Interacción intermolecular del tipo $\text{S1}\cdots\text{Cl2}^*$ presentes en el cristal del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$. (*Código de simetría 1-x, 1-y, 1-z)

La distancia intermolecular que separa átomos de S y Cl es de $3,415 \text{ \AA}$, menor a la suma de los radios de van der Waals de $3,55 \text{ \AA}$ (S, $1,80$ y Cl, $1,75 \text{ \AA}$), por lo que en principio puede considerarse como un contacto intermolecular. Esta interacción parece corresponderse con lo que ha dado en llamarse recientemente “enlace cálcogeno”^{11,12} en el cual el átomo de azufre es la especie que interacciona con el centro nucleofílico provisto por el átomo de Cl. A partir de los datos cristalográficos se determina que la interacción presenta un ángulo C-S \cdots Cl de $171,9^\circ$ valor cercano a los 180° esperado para una interacción

perfectamente direccionada, lo cual permite considerar esta interacción como un posible enlace calcógeno S...Cl. Éste tipo de interacciones fue encontrada también para la molécula de CH₂ClSCN¹³, donde el contacto presenta una distancia de 3,52 Å y el ángulo C-S...Cl un valor de 173,3°.

Tabla 5.4 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de disulfuro de triclorometil terbutilo.

Fórmula empírica	C ₅ H ₉ Cl ₃ S ₂
Peso fórmula	239,59
Temperatura	100,0(1) K
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda	a = 6,0302(2) Å
	b = 8,8045(2) Å
	c = 10,3566(3) Å
	α = 75,643(2) °
	β = 89,827(2) °
	γ = 70,003(2) °
Volúmen	498,55(3) Å ³
Z	2
Densidad calculada, ρ _{calc}	1,596 g/cm ³
Coeficiente de absorción, μ	1,268 mm ⁻¹
F(000)	244,0
Tamaño del cristal	0,59 × 0,338 × 0,275 mm ³
Radiación	MoKα (λ = 0,71073) Å
θ, Rango para la recolección de datos	4,076 a 60,064°
Índices limitantes	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones recolectadas	29042
Reflexiones independientes	2936 [R _{int} = 0,1316, R _{sigma} = 0,0490]
Reflexiones con I > 2σ(I)	2820
Datos / restricciones / parámetros	2936 / 0 / 95
Bondad del ajuste en F ²	1,077
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0489, wR ₂ = 0,1363
R índices (todos los datos)	R ₁ = 0,0501, wR ₂ = 0,1375
Mayor diferencia peak/hole	1,14/-0,55 eÅ ⁻³

5.8 Características de los espectros vibracionales

Se calcularon las frecuencias vibracionales teóricas y se midieron los espectros experimentales FTIR y Raman para las especies CCl₃SSCH₂CH₃, CCl₃SSC(CH₃)₃, CCl₃SSC₆H₅ y CCl₃SSC(O)CH₃. La lista de modos vibracionales teóricos y calculados junto a sus asignaciones y espectros se encuentran disponibles en el **Apéndice V**. En la **Tabla 5.5** se listan resumidas las frecuencias experimentales cuyos modos son característicos del resto CCl₃SS- para cada molécula. Los valores corresponden a medidas realizadas en fase líquida.

Tabla 5.5 Frecuencias de vibración FTIR y Raman experimentales para las moléculas CCl₃SSR, R= CH₂CH₃, C(CH₃)₃, C₆H₅ y C(O)CH₃.

Modo de vibración	-CH₂CH₃	-CH₂CF₃*	R -C(CH₃)₃	-C₆H₅	-C(O)CH₃
ν_s (CCl ₃)	785	722	786	787	790
ν_{as} (CCl ₃)	755	688	754	762	764
ν_{as} (CCl ₃)	743	671	734	741	748
ν (S-S)	527/ 527	466	547/ 541	484/ 482	516/ 533
ν (S-CCl ₃)	441/ 442	414	441/ 441	440/ 441	446/ 445
δ_s (CCl ₃)	324	321	337	339	323
δ_{as} (CCl ₃)	303	294	314	315	300
δ_{as} (CCl ₃)	285	277	276	278	283

*Valores calculados B3LYP/6-311++g(d,p). La señal en negrita corresponde al espectro Raman.

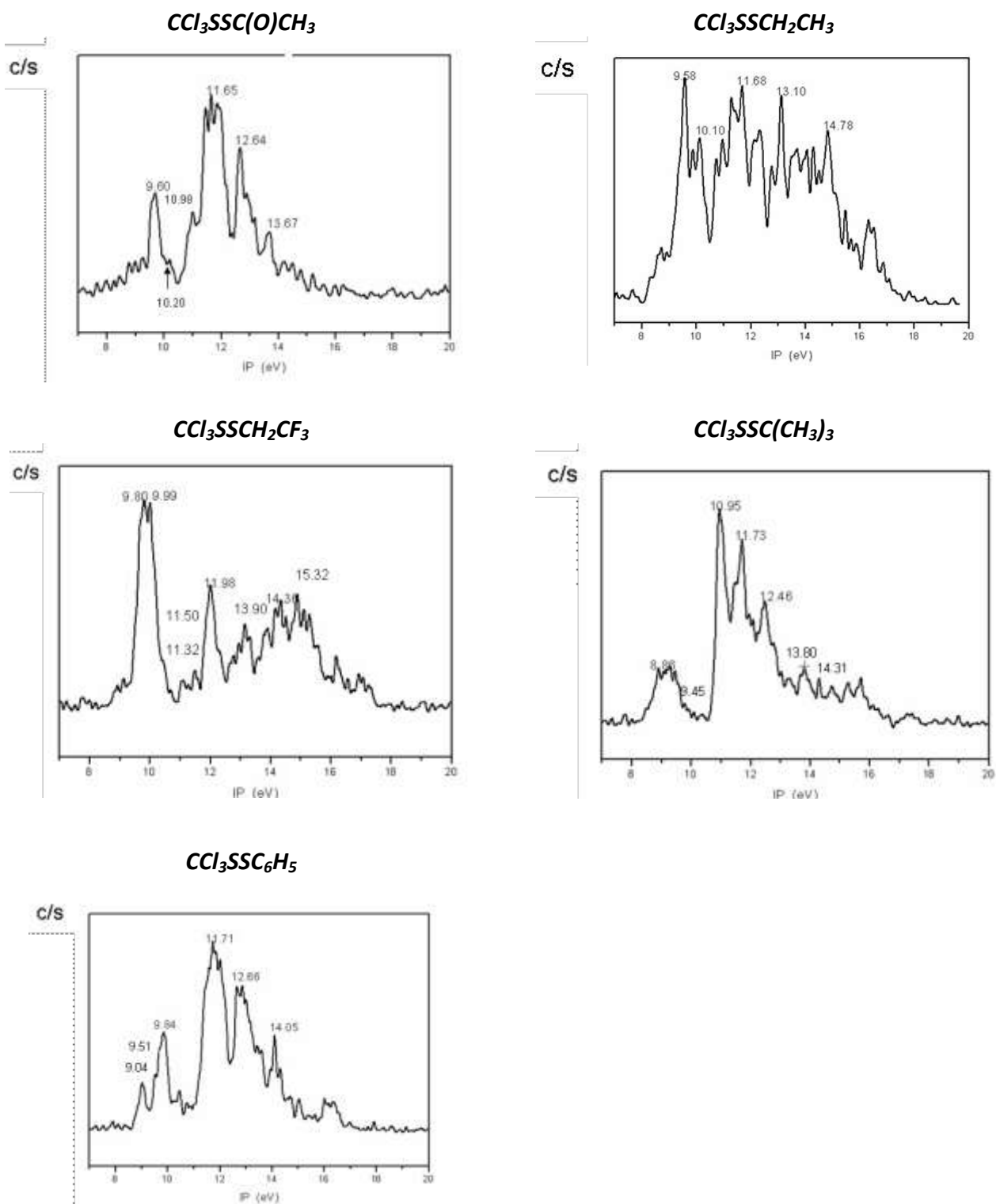
Los espectros FTIR se caracterizan por presentar absorciones muy intensas en la zona de los 750 cm⁻¹ asignadas a los modos de estiramiento simétricos y antisimétricos del grupo perclorometilo, ν_s (CCl₃) y ν_{as} (CCl₃). Los estiramientos S-S se evidencian como bandas de débil intensidad en el espectro FTIR pero de intensidad considerable en los espectros Raman observándose a valores de 527, 547, 484 y 516 cm⁻¹, en el espectro infrarrojo, y 527, 541, 482 y 533 cm⁻¹ en cada caso como señales de intensidad Raman. Las deformaciones simétricas y antisimétricas asociadas al grupo perclorometilo que se observan en el espectro Raman como absorciones de intensidad media en la zona de 300 cm⁻¹. El estiramiento ν (CCl₃-S) se observa en todos los casos como una banda muy intensa en el espectro Raman a un valor experimental promedio de 441 cm⁻¹ y de baja intensidad en el espectro infrarrojo.

Los valores de frecuencias experimentales que caracterizan a estas especies se encuentran en buen acuerdo con los valores reportados para el precursor químico CCl₃SCl¹⁴ y para las moléculas de CCl₃SOC(O)CH₃¹⁵ y ClC(O)OCCl₃¹⁶.

5.9 Espectros fotoelectrónicos

Se midieron los espectros fotoelectrónicos en fase gaseosa con un equipo con cámara UPS-II (Beijing) que utiliza como fuente de radiación una lámpara de helio de 21,2 eV de energía (HeI). Para la calibración se utilizaron los picos correspondientes a las transiciones 2p^{3/2} y 2p^{1/2} de argón y xenón, con una resolución de 0,2 eV. Se acepta en general que la técnica estándar de espectroscopía fotoelectrónica aplicada a compuestos que contienen átomos de azufre, sólo es capaz de brindar información confiable respecto a energías de ionización verticales, dadas por los valores máximos de las señales electrónicas. A partir de estas medidas no es posible obtener las energías de ionización adiabáticas, debido al bajo factor de Franck-Condon que muestran en general dichas moléculas cerca de los bordes de absorción.

Figura 5.6 Espectros fotoelectrónicos para los disulfuros de triclorometilo CCl_3SSR , ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$).



Para una mejor observación y comparación de los resultados, se construyó un diagrama de correlación para las energías de ionización más bajas para las moléculas medidas, tal como se muestra en la **Figura 5.7**.

A excepción del $CCl_3SSC_6H_5$, las dos primeras energías de ionización corresponden a electrones no enlazantes localizados en los átomos de azufre del enlace disulfuro. Los resultados provenientes de cálculos químico cuánticos mostraron una variación pequeña entre los dos valores y predicen satisfactoriamente los valores experimentales. En la tabla se puede observar en forma comparativa los resultados experimentales y teóricos de la serie de compuestos disulfuros de perclorometilo.

Los valores de energías de ionización encontrados son similares a los previamente discutidos en el capítulo 5 para los disulfuros de alquil metoxycarbonilo, $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$ y $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$. Los datos experimentales de energías concuerdan con valores reportados para disulfuros similares, como CH_3SSCH_3 ¹⁹ y $t\text{-BuSS-}t\text{-Bu}$ ²⁰, con valores de 8,98 y 8,14 eV, respectivamente. Por otra parte, el espectro fotoelectrónico reportado para el ácido tioacético y el de su derivado el éster etílico, que mostraron la presencia de dos señales 10,06 y 10,30 eV ($CH_3C(O)SH$) y 9,44 y 9,65 eV ($CH_3C(O)SCH_2CH_3$), asignadas, respectivamente, a la ionización pares libres de electrones del átomo de azufre (π) y del oxígeno del enlace carbonílico²¹.

Figura 5.7. Representación esquemática de las energías experimentales de los orbitales más externos de las especies CCl_3SSR ($R = CH_2CH_3, CH_2CF_3, C(CH_3)_3, C(O)CH_3$ y C_6H_5).

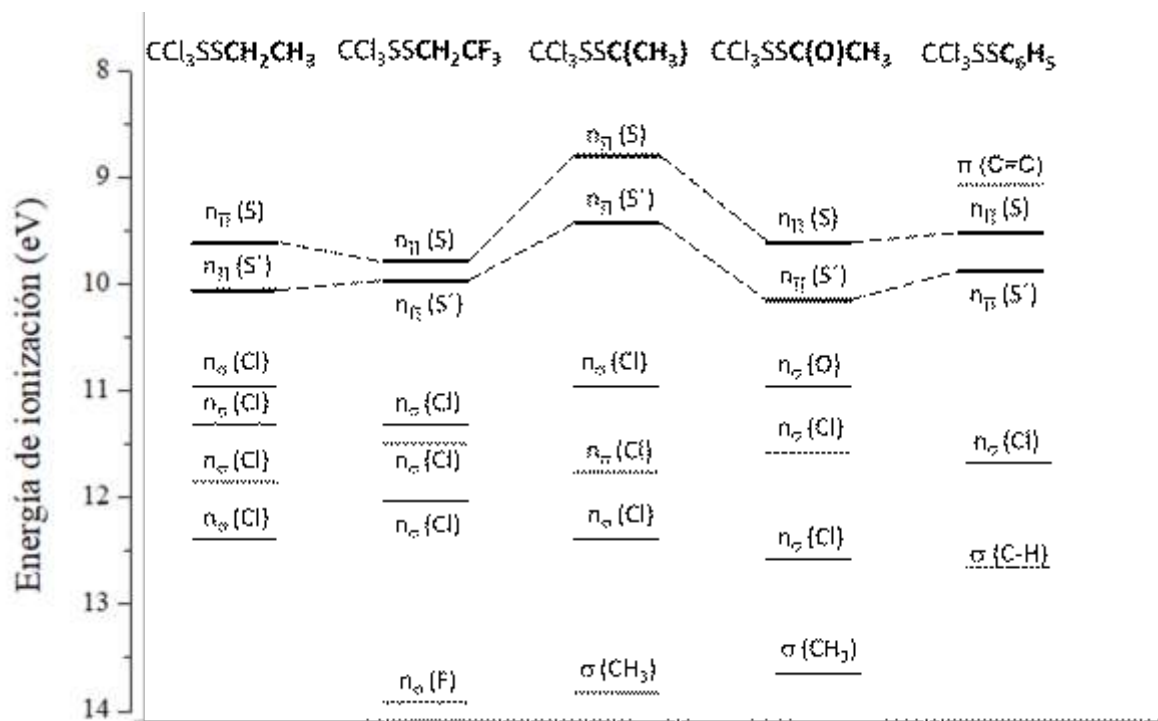


Tabla 5.6. Valores de las dos primeras energías de ionización para los disulfuros de perclorometilo CCl_3SSR .

Molécula	Energía de ionización (EI)				OM	Asignación
	EI (eV)	ΔE^a	Calculado ^b	$\phi(^{\circ})^c$		
$\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	9,58	0,52	9,24 (0,89)	93,1	53	Lp π S(Et)
	10,10		9,41 (0,90)		52	Lp π S(CCl_3)
$\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$	9,80	0,19	9,79 (0,90)	93,9	65	Lp π S(Et)
	9,99		9,92 (0,90)		64	Lp π S(CCl_3)
$\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$	8,86	0,59	8,72 (0,89)	109,7	61	Lp π S(tert-but)
	9,45		9,46 (0,89)	107,1^d	60	Lp π S(CCl_3)
	9,04		8,74 (0,89)		65-	$\pi(\text{C}=\text{C})$ Ph
$\text{CCl}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$		0,33*	9,32 (0,89)	90,1	63	
	9,51		9,37 (0,89)		62	Lp π S(Ph)
	9,84		9,65 (0,89)		61	Lp π S(CCl_3)
$\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$	9,60	0,60	9,50 (0,89)	92,2	56	Lp π S(CCl_3)
	10,20		9,97 (0,90)		55	Lp π S($\text{C}=\text{O}$)

^a $\Delta E = \text{EI1} - \text{EI2}$, ^b Calculado (OVGF/6-311++G**), ^c Corresponde a la conformación más estable de ángulo CSSC y ^d valor experimental reportado en esta tesis. Lp: "lone pair", par libre. *corresponde a $\Delta E = \text{EI2} - \text{EI3}$.

Según lo señalado por Baker *et al.*²⁵, las dos primeros las bandas en el espectro fotoelectrónico de los disulfuros corresponden a las combinaciones lineales simétricas y antisimétricas de los orbitales p-atómicos más externos. El desdoblamiento observado en los compuestos disulfuros se explica generalmente mediante los llamados diagramas de Walsh²⁶, los cuales dan cuenta de la interacción entre los pares libres de los átomos de azufre adyacentes y su dependencia con la variación del ángulo diedro alrededor del enlace $-\text{SS}-$ ²⁷. Mientras en el estado neutro fundamental de disulfuros simétricamente sustituidos los orbitales no enlazantes de los átomos de azufre, correspondiente a orbitales HOMO, son degenerados, luego de la ionización esta degeneración se rompe debido al cambio en la geometría del catión, dando origen al desdoblamiento observado en los espectros fotoelectrónicos. Esta explicación, si bien tiene la ventaja de ser cualitativa y satisfactoria, no es apropiada para disulfuros asimétricamente sustituidos, para los cuales no se puede asegurar a priori una degeneración de los pares libres de los átomos de azufre para la posición de equilibrio del ángulo diedro. Para el caso de disulfuros asimétricamente sustituidos los cálculos teóricos explican este desdoblamiento como una diferencia energética entre los pares libres del azufre, debido a la distinta naturaleza de los sustituyentes unidos a cada uno de ellos.

Es claro que la sustitución en el HSSH ²² de los átomos de hidrógeno por grupos más electronegativos conduce a un aumento en los valores de energía de ionización de los disulfuros sustituidos, mientras que el reemplazo por grupos dadores de electrones produce el efecto contrario. Este comportamiento se observa en una variedad de casos consultados en bibliografía para moléculas con grupos aceptores de electrones, como $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ ²³ y CCl_3SSCN ²⁴. Para el presente caso, la primera energía de ionización de $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ es de 9,58 eV mientras que para su análogo fluorado, $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, dicho valor es de 9,80 eV. En general se puede observar en la **Tabla 5.6** que el par libre que se ioniza primero es el par libre del átomo de azufre que

se encuentra unido a los distintos grupos sustituyentes, siendo el disulfuro de *ter*butil triclorometilo el que presenta la menor energía de ionización. Esto es esperable de acuerdo al efecto “donor” de los grupos alquilo (C(CH₃)₃>C₆H₅>CH₂CH₃). Las energías de ionización son por lo tanto decreciente a medida que aumenta el carácter donador del grupo sustituyente. Mientras que el par libre del átomo de azufre unido al grupo “aceptor” CCl₃ presenta mayor energía de ionización.

El concepto de electronegatividad significa la capacidad de un átomo (o grupo funcional) para atraer electrones a sí mismo. Linus Pauling definió este concepto como "el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones a sí mismo"²⁸. Luego, la extensión de este concepto a grupos de átomos dio lugar a la electronegatividad grupal, en la cual un grupo funcional puede tratarse como un pseudoátomo. La dureza representa otro concepto relacionado. Se ha definido como la mitad del derivado de la electronegatividad con respecto a la carga.²⁹ La dureza es una propiedad inversamente relacionada con la polarizabilidad.^{30,31} La distribución de carga en una molécula (la electronegatividad de sus átomos componentes) y su polarizabilidad (la dureza de los átomos componentes) gobiernan las energías de ionización de la capa interna. Por lo tanto, se puede esperar la correlación entre la energía de ionización de un átomo central y la suma de electronegatividad de los sustituyentes unidos al átomo. Darrah Thomas *et al.*³² ha demostrado que tanto la electronegatividad como la dureza están muy relacionadas con las energías de ionización en un informe anterior sobre las halometonas. También dicha correlación ha sido demostrada para una familia de compuestos tiocianatos de halometilo.³³ donde queda demostrado que los cambios en la electronegatividad del grupo unido al átomo de azufre afectan directamente a la primera energía de ionización de estos compuestos, ya que se asocia al proceso de ionización que comienza en el par solitario localizado en el átomo de azufre. Como se evidencia en el caso de los disulfuros de R y triclorometilo, el valor más alto de la primera energía de ionización corresponde al disulfuro de trifluoroetil triclorometilo con un valor de 9,80 eV seguida por el disulfuro de acetil triclorometilo con un valor de 9,60 eV.

5.10 Conclusiones

En este capítulo se presentó la síntesis de una serie de compuestos disulfuros de triclorometilo: CCl₃SSCH₂CH₃, CCl₃SSCH₂CF₃, CCl₃SSC(CH₃)₃, CCl₃SSC₆H₅ y CCl₃SSC(O)CH₃, los cuales fueron identificados y debidamente caracterizados por técnicas de resonancia magnética nuclear y espectroscopía vibracional. Mediante las técnicas de espectroscopía FTIR y Raman se caracterizaron las señales más intensas de los espectros en fase líquida y se asignaron los modos de vibración con la ayuda de cálculos químico-cuánticos.

Todas las moléculas en estado neutro mostraron una preferencia conformacional *gauche* alrededor del ángulo diedro ϕ (CSSC), confirmándose en el caso de la molécula de CCl₃SSC(CH₃)₃ con medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas. La estructura presenta un valor experimental de ángulo igual a

ϕ (CSSC) = 107,1° coherente con los valores calculados. Además se encontró que sus moléculas se encuentran estabilizado en el cristal con interacciones del tipo C-S...Cl.

El valor más alto encontrado para la energía de ionización corresponde a la ionización de un electrón formalmente localizado en un orbital par libre del átomo de azufre corresponde a la molécula de $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ en tanto el más bajo con un valor de 8,86 eV corresponde a la ionización de un electrón localizado en un orbital de simetría π del anillo fenilo de la molécula de $\text{CCl}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$, alcanzando el ángulo diedro más cercano al ángulo ideal (90°). Los valores de energías de ionización verticales derivados fueron 9,58, 9,80, 8,86, 9,60 y 9,04 eV para las especies $\text{CCl}_3\text{SSCH}_3\text{CH}_2$, $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CCl}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$. Además se compararon los valores de las primeras energías de ionización en relación a los ángulos diedros, naturaleza de grupos sustituyentes y electronegatividad de grupos.

5.11 Referencias

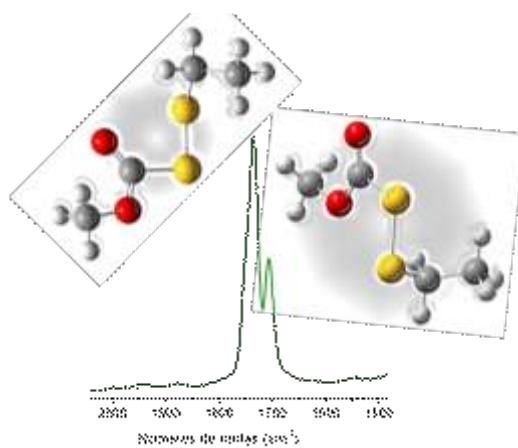
1. Erben, M. F., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2005).
2. Erben, M.F. and Della Védova, C.O., Dramatic Changes in Geometry after Ionization: Experimental and Theoretical Studies on the Electronic Properties of Fluorocarbonyl (Mono-, Di-, and Tri-) Sulfur Compounds. *Inorg. Chem.* 41, 3740–3748 (2002).
3. Chemistry, IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2^o Edition. R. Soc. Chem.
4. Einstein, A. On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light. *Ann. Phys.* 17, 549 (1905).
5. Koopmans. T. *Physica* 1, (1934).
6. Brois, S. J., Pilot, J. F. and Barnum, H. W. New synthetic concepts in organosulfur chemistry. I. New pathway to unsymmetrical disulfides. The thiol-induced fragmentation of sulfenyl thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7629–7631 (1970).
7. WieB, E. M. u. W. W. DAS 1219925 (Farbenfabriken Bayer AG.). (1965).
8. Hermann, A., Ulic, S., Della Védova, C. O., Mack, H.-G. and Oberhammer, H. Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes $\text{XC}(\text{O})\text{SSR}$ with $\text{X}=\text{F}$, Cl and $\text{R}=\text{CF}_3$, CH_3 . *J. Fluor. Chem.* 112, 297–305 (2001).
9. Torrico-Vallejos, S., Erben, M. F., Boese, R. and Della Védova, C. O., Methoxycarbonyl trifluoromethyl disulfide, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$: Synthesis, structure and conformational properties. *New J. Chem.* 34, (2010).
10. H. Oberhammer, 1981, unpublished results.
11. Manna, D. and Mugesh, G. Regioselective Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase Mimics: An Unusual Mechanistic Pathway Involving Cooperative Chalcogen and Halogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 4269–4279 (2012).

12. Wang, W., Ji, B. and Zhang, Y. Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond. *J. Phys. Chem. A* 113, 8132–8135 (2009).
13. Berrueta Martínez Y., Rodríguez Pirani, L. S., Erben, M. F., Reuter, C. G., Vishnevskiy, Y. V., Stämmler H. G., Mitzel, N. W. and Della Védova, C. O., The structure of chloromethyl thiocyanate, CH_2ClSCN , in gas and crystalline phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 15805–15812 (2015).
14. Della Védova, C.O. and Aymonino, P. J., *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 17, 485-486 (1986).
15. Cuaquira Reina Marlene, Boese Roland, Ge Maofa, Ulic Sonia E., H. B. and Willner Helge, and Della Védova C. O.; Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Conformational Properties of Trichloromethanesulfonyl Acetate, $CCl_3SOC(O)CH_3$. *J. Phys. Chem. A* 112, 7939–7946 (2008).
16. Arce Valeria B., Della Védova Carlos O., Anthony J. Downs, Simon Parsons, A. and Romano, R. M. Trichloromethyl Chloroformate (“Diphosgene”), $ClC(O)OCCl_3$: Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *J. Org. Chem.* 71, 3423–3428 (2006).
17. Van Wart Harold E., Lewis Aaron, Scheraga Harold A., and F. D. S. Disulfide Bond Dihedral Angles from Raman Spectroscopy. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 70, 2619–2623 (1973).
18. Boyd, D. B. (1972) *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8799- 8804.
19. Bock, H. and Wagner, G. , Einsame Elektronenpaare in organischen Sulfiden und Disulfiden. *Angew. Chemie* 84, 119–120 (1972).
20. Guimon Marie-Françoise, Guimon Claude, Pfister-Guillouzo Geneviève, Application of photoelectron spectroscopy to conformational analysis of 1,2,4-trithiolanes. *Tetrahedron Lett.* 16, 441–444 (1975).
21. Watanabe, K., Nakayama, T. & Mottl, J. Ionization potentials of some molecules. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2, 369–382 (1962).
22. B. Solouki and H. Bock, *Inorg. Chem.* 16, 665 (1977).
23. Erben M. F. and Della Védova C. O., *Inorg. Chem.* 41, 3740 (2002).
24. Du, L., Yao, L. and Ge, M. Photoelectron Spectroscopy, Photoionization Mass Spectroscopy, and Theoretical Study on CCl_3SSCN . *Chinese J. Chem. Phys.* 21, 93 (2008).
25. Baker, A. D., Brisk, M. and Gellender, M. Photoelectron spectra and dihedral angles of disulfides. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 3, 227–228 (1974).
26. Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Soc.* 1953, 2260.
27. Kimura, K. and Osafune, K. Photoelectron Spectroscopic Study of Skew Compounds. III. N,N' -Dimethylhydrazine, Dimethyl Peroxide, and Dimethyl Disulfide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2421–2427 (1975).
28. Pauling, L. The nature of chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570–3582 (1932).

29. Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512-7516.
30. Politzer, P. A Relationship between the Charge Capacity and the Hardness of Neutral Atoms and Groups. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 1072-1073.
31. Politzer, P.; Huheey, J. E.; Murray, J. S.; Grodzicki, M. Electronegativity and the Concept of Charge Capacity. *J. Mol. Struct.: Theochem* 1992, 259, 99-120.
32. Thomas, T. D. et al. Carbon 1s Photoelectron Spectroscopy of Halomethanes. Effects of Electronegativity, Hardness, Charge Distribution, and Relaxation. *J. Phys. Chem. A* 108, 4983–4990 (2004).
33. Rodriguez Pirani, L. et al. Electronic Properties and Dissociative Photoionization of Thiocyanates, Part III. The Effect of the Group's Electronegativity in the Valence and Shallow-Core (Sulfur and Chlorine 2p) Regions of CCl_3SCN and CCl_2FSCN . *J. Phys. Chem. A* 121, (2017).

Capítulo 6

*Disulfuros de alquil metoxycarbonilo,
 $CH_3OC(O)SSR$ ($R = -CH_2CH_3, -CH_2CF_3$)*



6.1 Motivación

Durante años se han estudiado en nuestro grupo de trabajo “*especies modelos*” de distintos tipo de compuestos disulfuro, tanto simétricos (RSSR) como asimétricos (RSSR')¹⁻³ con la finalidad de realizar estudios comparativos ante estructuras más complejas. La palabra “modelo” refiere a pequeñas estructuras de no más de unos pocos átomos que sean representativas. Se han llevado a cabo entonces distintos tipos de análisis estructurales, sobre todo conformacionales alrededor del enlace disulfuro, es decir S-S para encontrar una solución al problema conformacional. La presencia de un grupo acilo unido al enlace disulfuro S-S, como en el caso de FC(O)SSC(O)F⁴, FC(O)SSCH₃⁵, FC(O)SSCF₃⁶, FC(O)SSC(O)CF₃⁷ y FC(O)SSC(O)CF₂Cl⁸ puede llevar a un equilibrio conformacional, dependiendo de la orientación relativa del doble enlace C=O con respecto al enlace simple S-S. La orientación synperiplanar, con $\phi(\text{C}(\text{O})-\text{SS}) = 0^\circ$ es la forma que prevalece para estas especies. Por lo tanto las propiedades conformacionales de disulfuros de acilo substituidos (-C(O)SS-) parece ser la misma a la observada para compuestos sulfenilcarbonílicos del tipo XC(O)SY, para los cuales la preferencia por el conformero syn [$\phi(\text{CS}-\text{SC}) = 0^\circ$] ha sido bien establecida⁴⁻⁸.

Según la bibliografía consultada la síntesis de disulfuros asimétricos se ha llevado a cabo primeramente⁹ mediante la reacción de fragmentación mediada por tioles de tiocarbonatos de sulfenilo a temperatura ambiente según la siguiente ecuación:



El resultado de esta reacción daba disulfuros asimétricos en forma limpia y con un muy buen rendimiento. De esta manera se obtuvo por primera vez el *disulfuro de etil metoxycarbonilo*, CH₃OC(O)SSCH₂CH₃.

Fue tiempo después que se propuso la síntesis¹⁰ a partir del *cloruro de sulfenil alcoxycarbonilo*¹ y el respectivo tiol en solución de metanol anhidro, tal como se muestra en la ecuación 2:



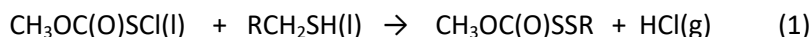
En este capítulo se presenta el análisis de las propiedades estructurales y vibracionales de dos disulfuros de alquilo asimétricos de fórmula CH₃OC(O)SSCH₂CH₃ y CH₃OC(O)SSCH₂CF₃, las cuales incluyen el uso de espectroscopias vibracionales (IR (gas, líquido) y Raman (líquido)) como así también los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H, ¹⁹F y ¹³C) y el estudio de electrones de la capa de valencia que hasta el momento no se ha obtenido información previa reportada.

Si bien se ha encontrado información acerca de su obtención⁹⁻¹¹, datos de resonancia magnética nuclear^{10,11} y análisis de masas¹⁰, no hemos encontrado en bibliografía información acerca del comportamiento conformacional y sus consecuencias vibracionales y estructurales.

¹ Los autores citados reportaron la reacción de cantidades equimolares de cloruro de sulfenilcarbonilo y alcohol a 30-60° obteniendo el cloruro de sulfenil alcoxycarbonilo en buen rendimiento.

6.2 Síntesis

Siguiendo el esquema anteriormente mencionado¹⁰, los compuestos de fórmula $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ se obtuvieron mediante la reacción del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ y el respectivo tiol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SH}$ en cada caso, siguiendo con la ruta sintética que a continuación se muestra:



La formación del enlace disulfuro procede vía un ataque electrofílico del átomo de azufre del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$, sobre el átomo de azufre del RCH_2SH que actúa como un nucleófilo débil.

Fueron empleadas técnicas de vacío convencional y detallada en el capítulo de técnicas experimentales. Se hizo condensar el reactivo más volátil sobre el menos volátil mediante el uso de vacío y nitrógeno líquido para arrastrar las especies al reactor.

Para la síntesis del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ se abrió una ampolla de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (Sigma-Aldrich 95%) y se coloca en un tubo con llave Young. Por otra parte, en un tubo Young de 25ml aproximadamente se colocan 7 mmoles del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ (Acros). En una línea de vacío se trasvasan los mmoles del tiol sobre cloruro de metoxycarbonilsulfenilo y se coloca en un baño frío de -50°C . A esa temperatura el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCI}$ es sólido y no se observó reacción. A medida que se calentó el baño hasta la temperatura ambiente, se observó la decoloración de la solución y la producción de burbujas debido a la generación de HCl. La reacción se destiló a presión reducida utilizando baños de -40°C y N_2 líquido. El compuesto resulta ser levemente amarillento.

Para la síntesis de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ se procedió de la misma forma tomando cantidades equimolares de cada reactivo obteniéndose un líquido amarillo muy suave.

6.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

El cromatograma de la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ tomado en solución de dietil éter muestra un pico único a un tiempo de retención $t_R = 5,6$ minutos con elevada pureza. El ion molecular fue observado en el espectro de masas como una señal intensa a una relación masa carga $m/z = 206$ y se pudieron asignar los principales fragmentos del espectro. Fueron encontrados en el espectro de masas los picos a $m/z = 59$ (2, CH_3OCO^+), $m/z = 64$ (45, S_2^+), $m/z = 69$ (6, CF_3^+), $m/z = 83$ (29, CF_3CH_2^+), $m/z = 115$ (2, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}^+$), $m/z = 147$ (28, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SS}^+$) y $m/z = 175$ (2, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SSCO}^+$) (entre paréntesis, su intensidad relativa).

Por otra parte, para el disulfuro de etil metoxycarbonilo, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ se tomó el espectro de masas utilizando como solvente cloroformo. El cromatograma muestra un único pico a un tiempo de retención $t_R = 6,1$ minutos. En el espectro de masas se observó el pico molecular a una relación masa carga $m/z = 152$ y se lograron asignar los fragmentos principales debidos a pérdidas lógicas. El pico más intenso se encontró a $m/z = 73$ (100, $\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$), $m/z = 64$ (25, S_2^+), $m/z = 59$ (69, CH_3OCO^+), $m/z = 93$ (29, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SS}^+$) y $m/z = 44$ (16, $\text{OC}(\text{O})$).

6.4 Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹⁹F

Para ambos casos se tomaron muestras y se midieron los espectros de ¹H, ¹⁹F y ¹³C mediante la utilización de cloroformo deuterado como solvente.

Comenzaremos a explicar con detalle los espectros de RMN para el compuesto CH₃OC(O)SSCH₂CF₃. En el espectro ¹H (**Figuras 6.1**) muestra dos señales ubicadas en δ= 3,93 ppm y δ= 3,39 (q, J = 9,5 Hz, 2H) ppm. La primera señal es un singlete que corresponde al grupo CH₃ y la segunda es un cuarteto que corresponde al grupo CH₂ de la molécula. Desplazamientos similares se pueden encontrar en la bibliografía para ese tipo de especies.

El espectro de RMN de ¹⁹F muestra una única señal ubicada a un desplazamiento químico igual a δ= -66,31 ppm que se muestra en la **Figura 6.2** y exhibe en la zona ampliada un acoplamiento ³J(F,H)= 9,5 Hz.

Por último, se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C que se muestra en la **Figura 6.3** el espectro presenta 4 señales que corresponden a los cuatro átomos de carbono que posee la molécula. Dos de ellas se encuentran desdobladas con multiplicidad 4 debido a la cercanía a los átomos de flúor. Las señales que aparecen a δ= 168,71 y 55,83 ppm en forma de un única señal corresponden a los carbonos del grupo carbonilo C=O y metilo terminal -CH₃. Mientras que las señales que aparecen en el espectro con un desplazamiento químico igual a δ= 124,84 (q, J_{CF}= 276,9 Hz) y 41,14 (q, J_{CF}= 32,4 Hz) pertenecen al grupo -CF₃ y -CH₂- de manera respectiva. Los valores de acoplamiento del ¹³C con los átomos de ¹⁹F se corresponden a los valores típicos de acoplamientos para una y dos distancias. Estos valores fueron comparados con valores reportados.

Figura 6.1. a) Espectro RMN de ^1H para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, **b)** señal desdoblada a $\delta = 3,39$ ppm.

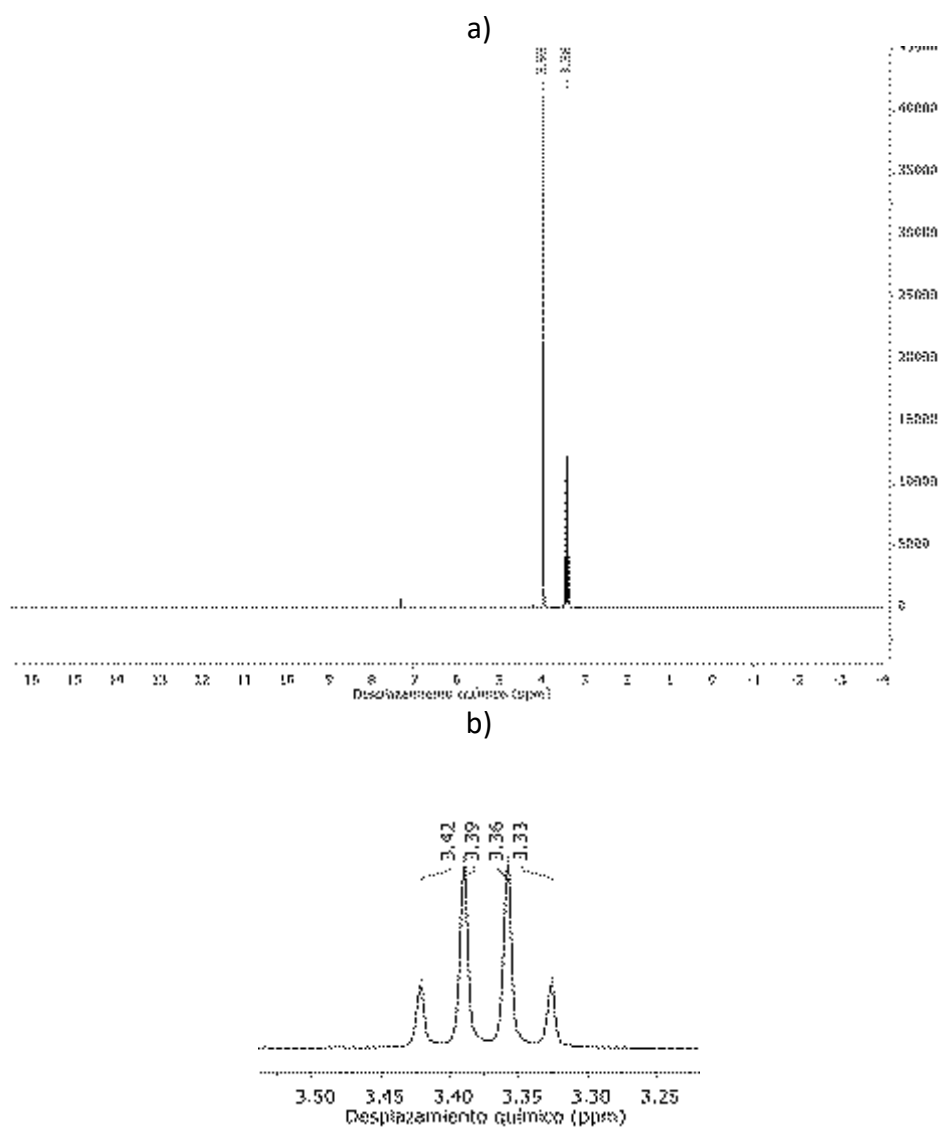


Figura 6.2 Espectro RMN de ^{19}F para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ (debajo la zona ampliada).

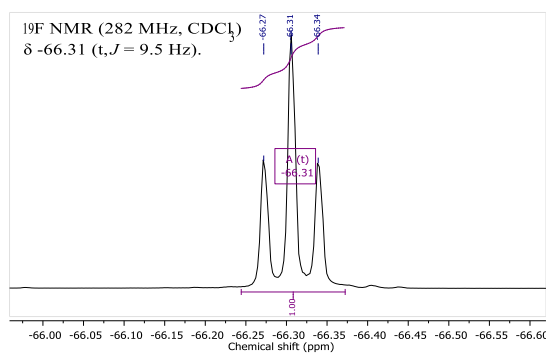
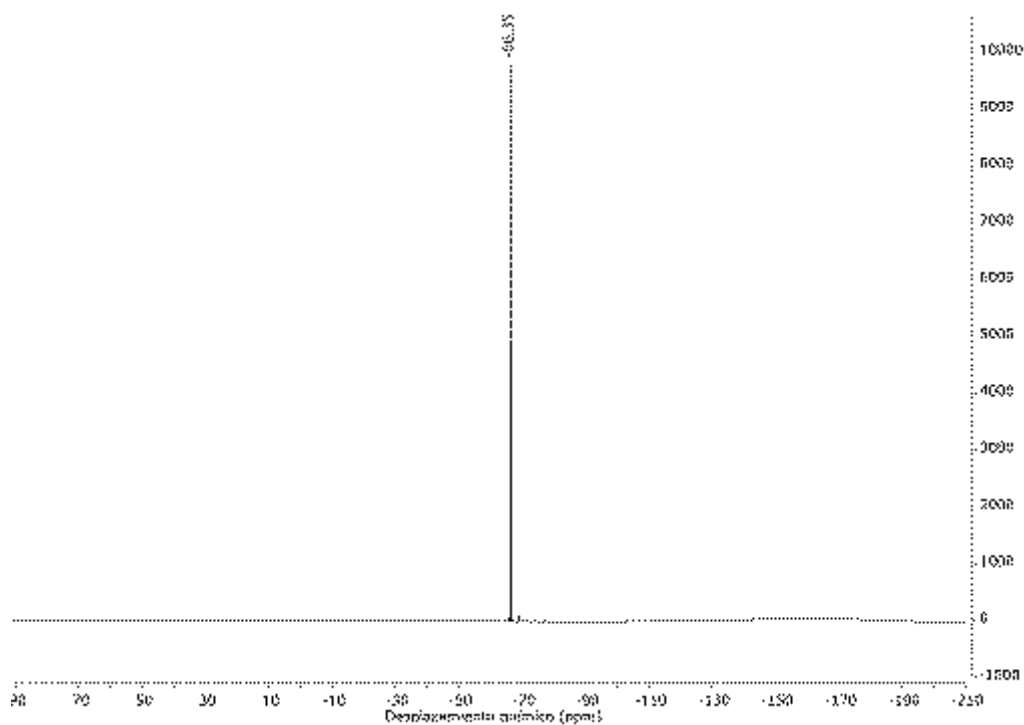
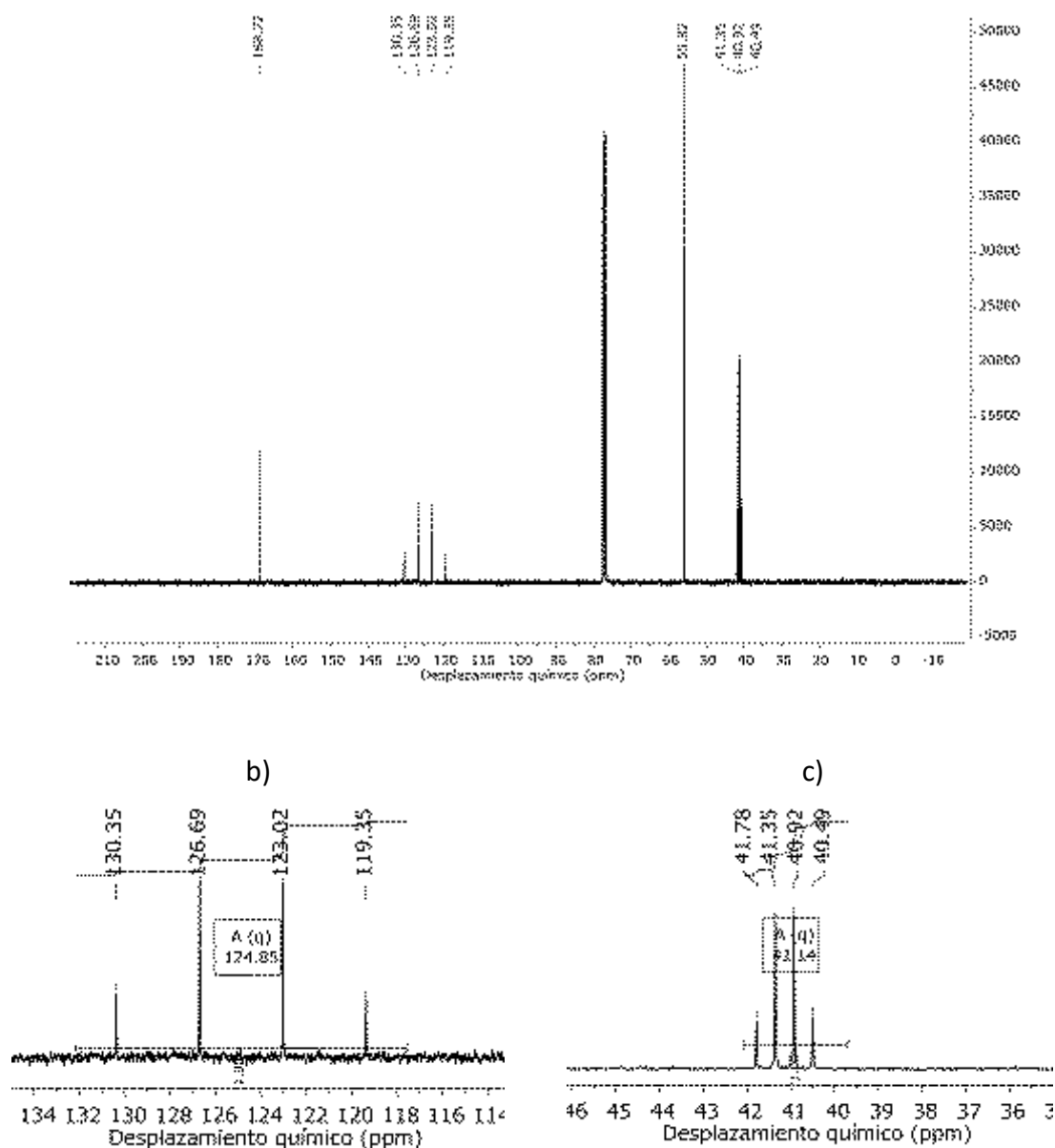


Figura 6.3 a) Espectro RMN de ^{13}C , b) y c) muestran las señales desdobladas en forma amplificada para la molécula de $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$.

a)

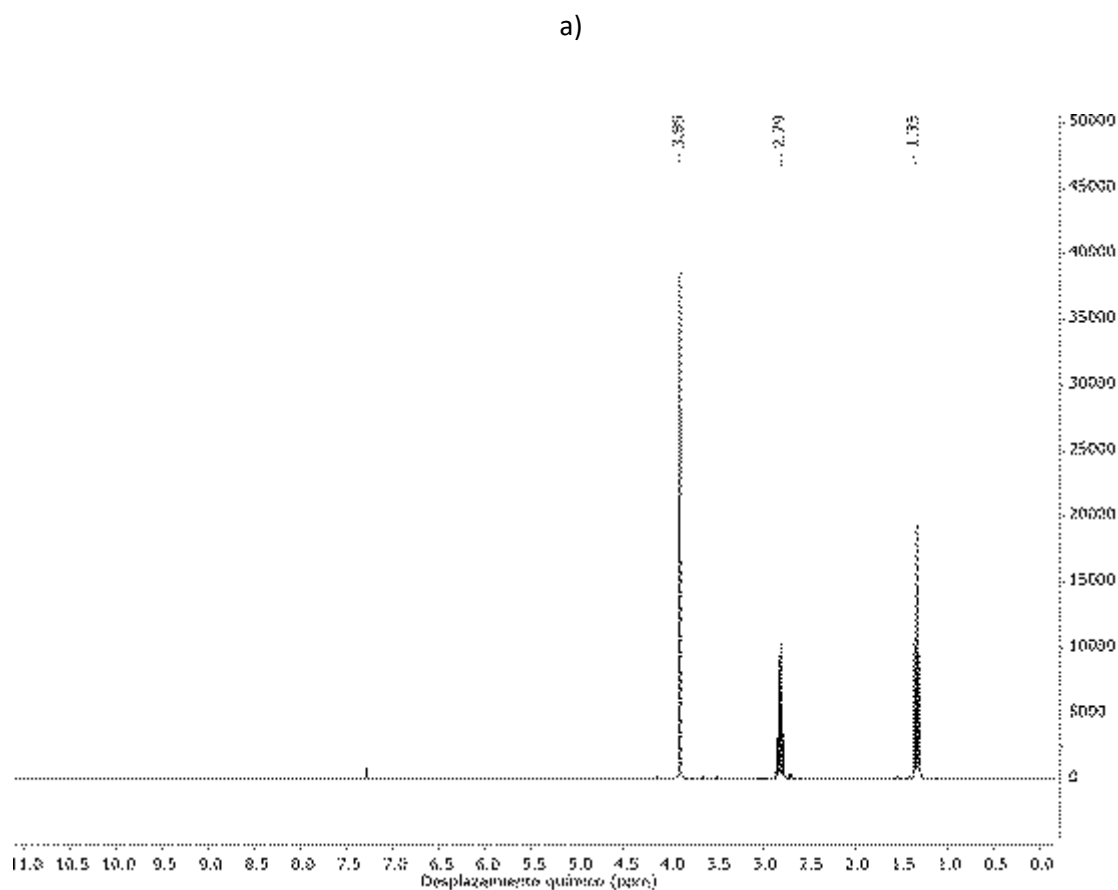


Por otra parte, se tomaron y analizaron los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C para la especie $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ y se detallan a continuación. En la **Figura 6.4** se observa el espectro de RMN ^1H . Las tres señales corresponden a los tres tipos diferentes de hidrógeno en la molécula. La señal que aparece a 3,87 ppm refiere al grupo metilo terminal mientras que los dos grupos de señales restantes que poseen desdoblamiento se refieren a los carbonos del grupo etilo. Una señal con multiplicidad 4 (cuarteto) ubicada a un desplazamiento 2,79 ppm (q, $J = 7,3$ Hz, 2H) corresponde al carbono $-\text{CH}_2-$ mientras que la señal a 1,33 ppm con multiplicidad 3 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H) corresponde al $-\text{CH}_3$ del etilo. Dichos valores son coincidentes con los valores de resonancia magnética nuclear protónica reportados por *Barany et. al.*¹¹

El espectro de ^{13}C puede observarse en la **Figura 6.5** y arroja cuatro señales evidentes a desplazamientos químicos de 170,33, 55,32, 32,93 y 13,88 ppm que corresponden a los carbonos del grupo

carbonilo $C=O$, al metilo terminal del grupo metoxi carbonil y al carbono $-CH_2-$ y $-CH_3$ del etilo, respectivamente. En general, los valores de los distintos corrimientos de resonancia magnética nuclear se han comparado con valores experimentales de moléculas de fórmula similar en bibliografía y han resultado ser del orden esperado, como por ejemplo la molécula de $CH_3OC(O)SSCF_3$.

Figura 6.4 **a)** Espectro de RMN 1H para el $CH_3C(O)SSCH_2CH_3$ **b)** zona del etilo ampliada



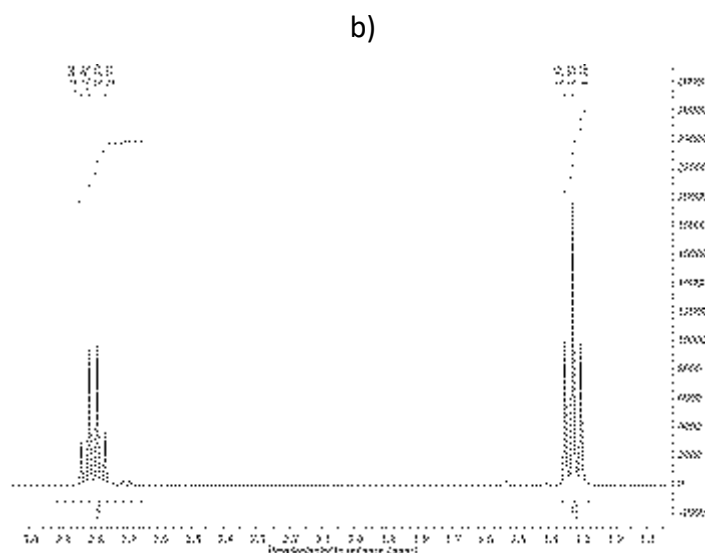
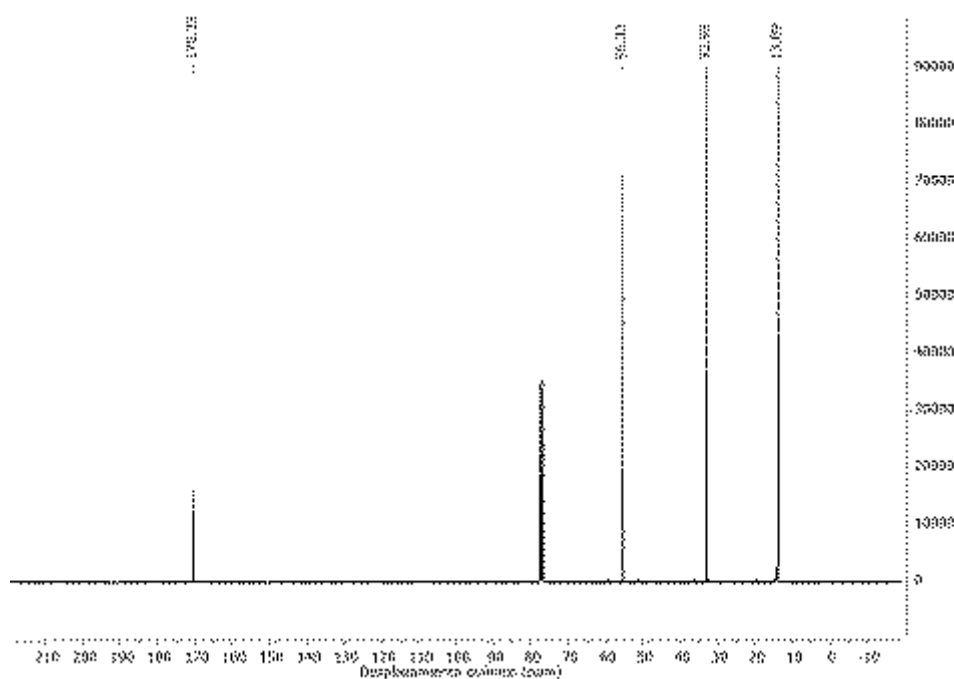


Figura 6.5 Espectro de RMN ^{13}C para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$.



6.5 Estudio de la conformación

Si bien son muchas las conformaciones esperadas para estas especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, se obtuvieron las curvas de energía potencial para ángulos diedros a nuestro criterio de especial importancia, estos fueron los ángulos $\phi(\text{SS-CC})$ y $\phi(\text{SS-C=O})$. Las geometrías moleculares se optimizaron según criterios de convergencia estándar utilizando un método híbrido DFT con el intercambio no local de tres parámetros Becke y la corrección Lee, Young y Parr (B3LYP) y de perturbación de segundo

orden MP2 en combinación con el conjunto de bases 6-31+G*, haciendo variar los ángulos diedros alrededor de los enlaces S-C y C-S entre 0 y 360° en 18 pasos de 20° y manteniendo el resto constantes. Las curvas de energía potencial se presentan en la **Figura 6.6**.

Para establecer la nomenclatura de dichas figuras se utilizó la proyección de Newman que se encuentran en el apéndice A1. Se consideró que la preferencia conformacional alrededor del resto CH₃OC(O)- es la conformación **synperiplanar** y que el ángulo diedro alrededor del enlace S-S adopta la conformación **gauche** en todos los casos, en efecto, la nomenclatura que se utilizará quedará definida por el comportamiento espacial alrededor de los enlaces C-S y S-C.

Para el disulfuro de etil metoxycarbonilo se encontraron cuatro conformaciones estables que se muestran en la columna izquierda de la **Figura 6.7**. Para la rotación alrededor del enlace S-C se encontraron tres mínimos en la curva de energía potencial correspondientes a las conformaciones *synperiplanar-antiperiplanar* (*sp-ap*), *synperiplanar-anticlinal* (*sp-ac*) y *synperiplanar-synclinal* (*sp-sc*) (mínimos observados a un valor de $\phi(\text{SS-CC})=0, 100$ y 240° , respectivamente), y para la rotación alrededor del enlace C-S los mínimos corresponden a las conformaciones *synperiplanar-synclinal* (*sp-sc*) y *antiperiplanar-synclinal* (*ap-sc*) (encontrados en $\phi(\text{SS-C=O})= 0$ y 180° , en cada caso). Ambas curvas de energía potencial predicen la conformación *sp-sc* como la forma más estable.

Para el caso del disulfuro de trifluorometil metoxycarbonilo se tuvieron los mismos criterios de nomenclatura. Se calcularon las curvas de energía potencial para los ángulos diedros $\phi(\text{SS-CC})$ y $\phi(\text{SS-C=O})$, las cuales se muestran en la columna derecha de la **Figura 6.7**. Se obtuvieron las formas *synperiplanar-antiperiplanar* (*sp-ap*), *synperiplanar-anticlinal* (*sp-ac*) y *synperiplanar-cynclinal* (*sp-sc*) para valores de ángulo diedro $\phi(\text{SS-CC})=0, 100$ y 260° . Por otra parte, para el ángulo $\phi(\text{SS-C=O})$ se obtuvieron dos mínimos a 0 y 180° correspondientes a las conformaciones *synperiplanar-antiperiplanar* (*sp-ap*) y *antiperiplanar-synclinal* (*ap-sc*). En ambas moléculas la forma **synperiplanar-synclinal** resultó ser las preferente en términos energéticos.

Figura 6.6 Curvas de Energía potencial aproximadas con los métodos B3LYP/6-31+G* para las moléculas $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ (izquierda) y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ (derecha) en función de la variación de los ángulos diedros $\phi(\text{SS-CC})$ y $\phi(\text{SS-C=O})$.

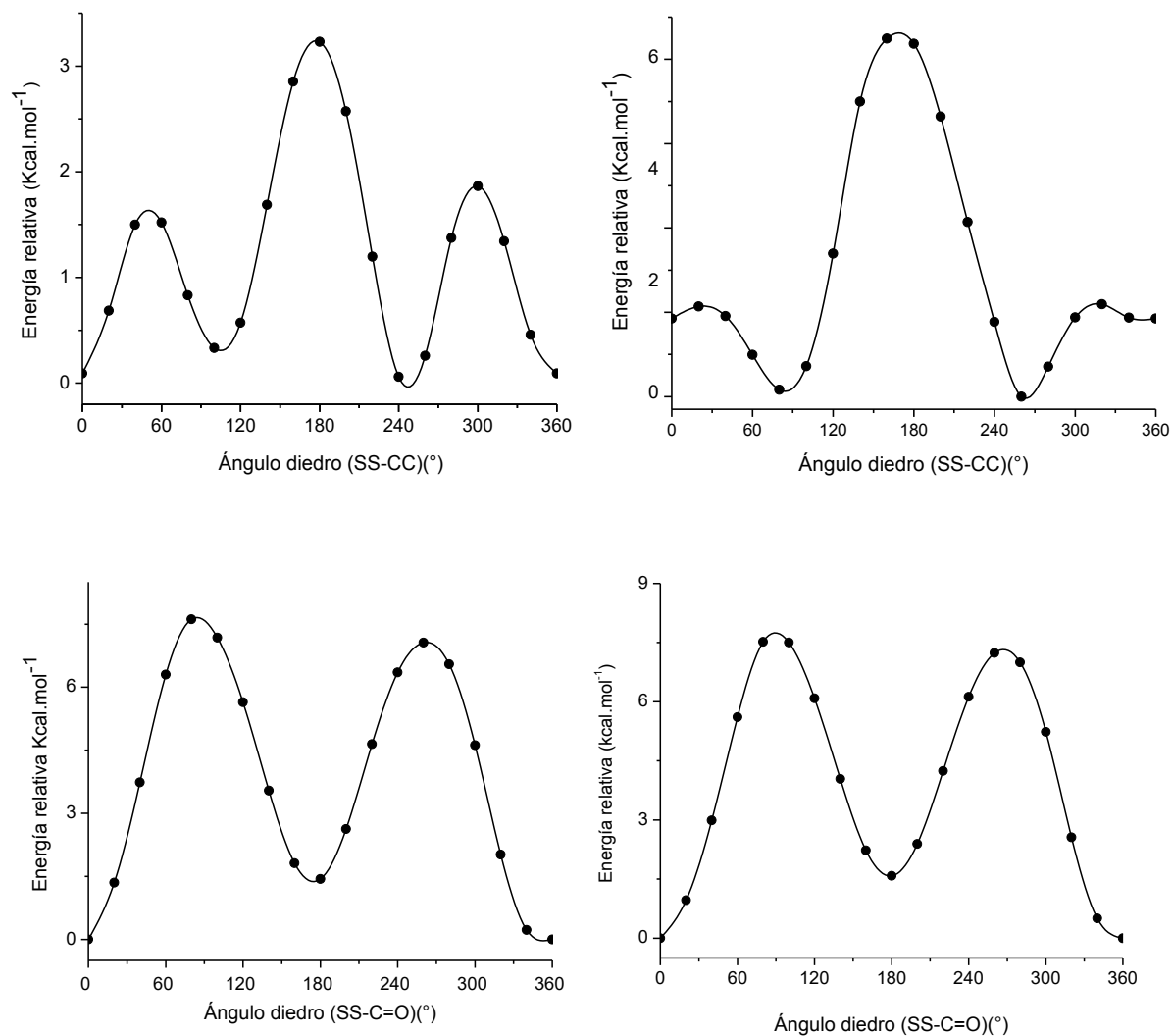
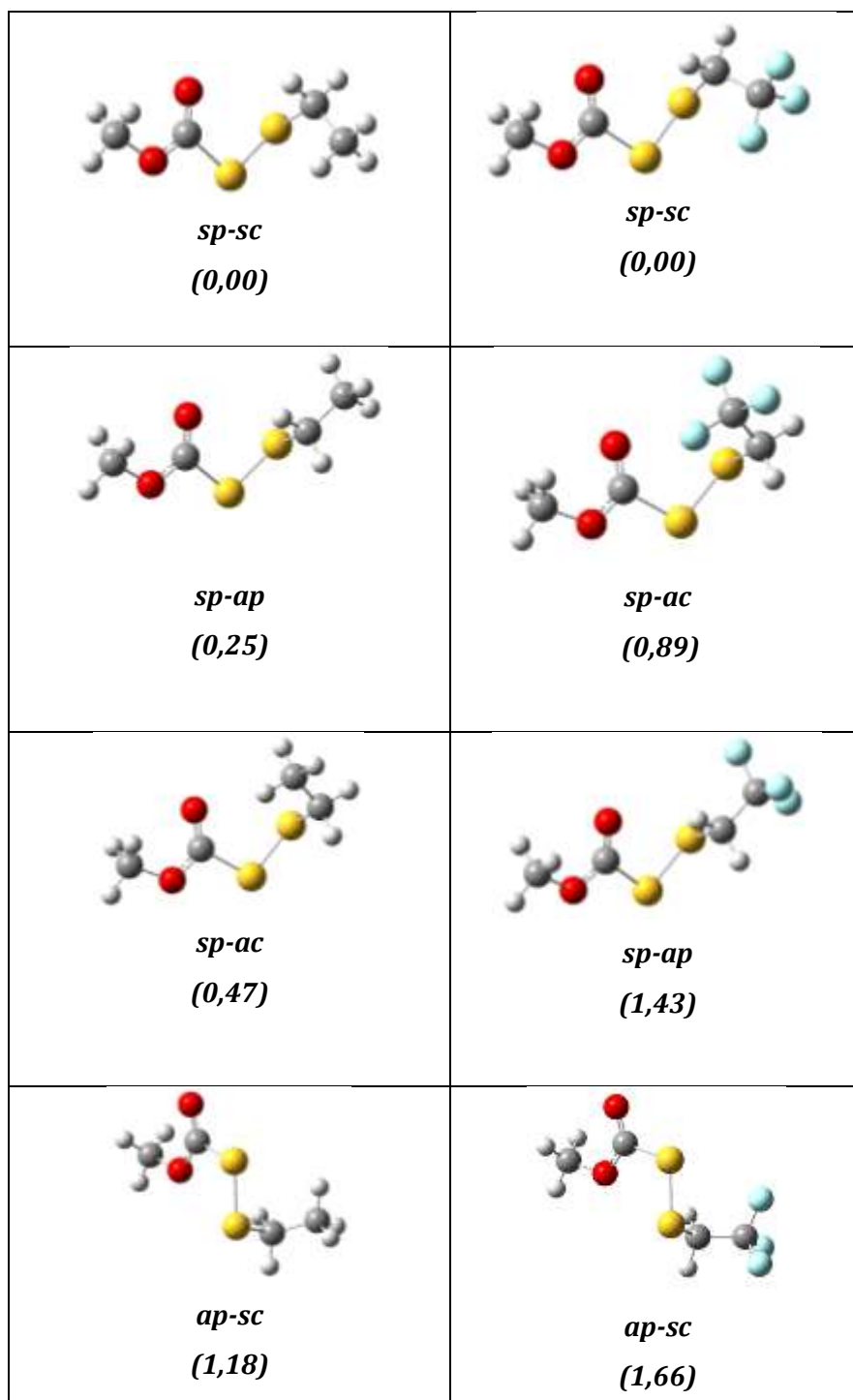


Figura 6.7 Conformaciones más estables para del $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$ (izquierda) y $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$ (derecha). Entre paréntesis las energías relativas a la conformación más estable en $Kcal.mol^{-1}$. [Sp=Synperiplanar, sc=synclinal, ac=anticlinal y ap=antiperiplanar].



6.5.1 Determinación de la población relativa de las conformaciones teóricamente más estables a 25 °C.

De acuerdo con las geometrías encontradas para las conformaciones más estables para las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, se realizaron cálculos para obtener las frecuencias vibracionales con el nivel de aproximación teórica B3LYP y la base 6-311++G**. Los valores de diferencia de energía corregidos por la energía del punto cero y de energía libre de Gibbs predichos por los cálculos se listan en la **Tabla 1** para ambas especies (valores respecto a la conformación más estable dispuesta con energía 0,00 kcal/mol).

Tabla 1. Estabilidades relativas calculadas para las formas más estables

Molécula	Parámetro (B3LYP/6311++G**)	%	%	%	%
		<i>sp-sc</i> (2)	<i>sp-ap</i> (1)	<i>sp-ac</i> (2)	<i>ap-sc</i> (2)
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	ΔE [kcal/mol]	0,00	0,26	0,47	1,19
	ΔG° [kcal/mol]	0,00	0,04	0,58	1,06
	Poblaciones a 25°C	49,8	23,1	18,8	8,3
Molécula	Parámetro (B3LYP/6311++G**)	%	%	%	%
		<i>sp-sc</i> (2)	<i>sp-ac</i> (2)	<i>sp-ap</i> (1)	<i>ap-sc</i> (2)
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$	ΔE [kcal/mol]	0,00	0,88	1,31	1,56
	ΔG° [kcal/mol]	0,00	1,39	0,84	1,49
	Poblaciones a 25°C	77,2	7,4	9,3	6,2

*Para los cálculos de poblaciones se tuvo en cuenta la degeneración que se detalla entre paréntesis en cada caso.

Los cálculos de poblaciones realizados se llevaron a cabo aplicando la ecuación de distribución de Boltzmann y considerando la energía libre de Gibbs y la degeneración de las especies estudiadas. De acuerdo a ello, se predice una población del 49,8 % de la población total asignada para la especie *sp-sc* para la molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ coincidente con la forma energéticamente más estable. Para las siguientes conformaciones se esperan valores nada despreciables del 23,1, 18,8 y 8,3% para las formas *sp-ap*, *sp-ac* y *ap-sc* respectivamente como se puede observar en la tabla. En el caso de la molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ se encontró que la forma que más contribuye a la población total a temperatura ambiente si bien es también la *sp-sc* en este caso la especie se encuentra en un 77,2%. Por lo pronto podemos decir que en ambos casos esperamos más de una conformación estable a temperatura ambiente, lo cual debemos tener en cuenta al momento de analizar los espectros vibracionales en la fase gaseosa.

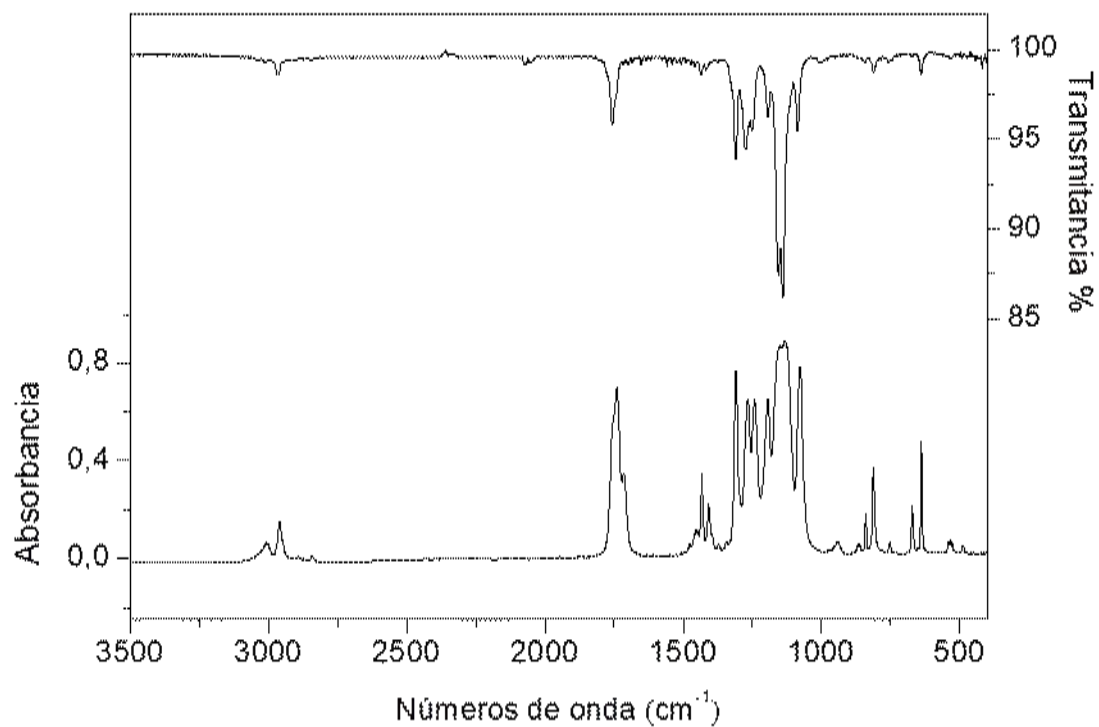
6.6 Análisis vibracional

El estudio vibracional ha sido realizado principalmente por análisis de los espectros vibracionales arrojados tanto de por la espectroscopía infrarroja de las sustancias en fase gaseosa y el raman del líquido, entre los 4000 y 400 cm⁻¹. También se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311++G** y se pudo obtener de esta manera el espectro vibracional teórico. Los espectros experimentales tanto FTIR como Raman de las especies podemos encontrarlos en las **Figuras 6.8 y 6.9** que se muestran debajo.

Los $3N-6=42$ modos de vibración de la molécula de CH₃OC(O)SSCH₂CF₃, pertenecen al grupo puntual de simetría C₁, son activos tanto en Raman como en Infrarrojo. En la **Tabla A6 1 del Apéndice VI** se presentan los valores experimentales y calculados para la conformación del compuesto, *sp-sc* junto con una asignación tentativa propuesta para las bandas. Por otra parte, para los 42 modos normales de vibración del CH₃OC(O)SSCH₂CH₃ que presenta la misma simetría, los valores experimentales de frecuencias y calculados para la forma *sp-sc* se presentan en la **Tabla A6 2 del Apéndice VI**. Cabe destacar que dichas asignaciones fueron realizadas por comparación de los números de ondas que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias, los números de ondas experimentales obtenidos como así también por comparación con espectros de moléculas relacionadas que se encontraron en bibliografía tales como CH₃OC(O)SSCF₃¹², CF₃C(O)SCF₃¹³ y XC(O)SSCF₃ (X = Cl, F)¹⁴.

Figura 6.8. a) Espectro FTIR en fase gaseosa (superior) y fase líquida (inferior) del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.
b) Espectro FTIR (superior) y raman del líquido (inferior).

a)



b)

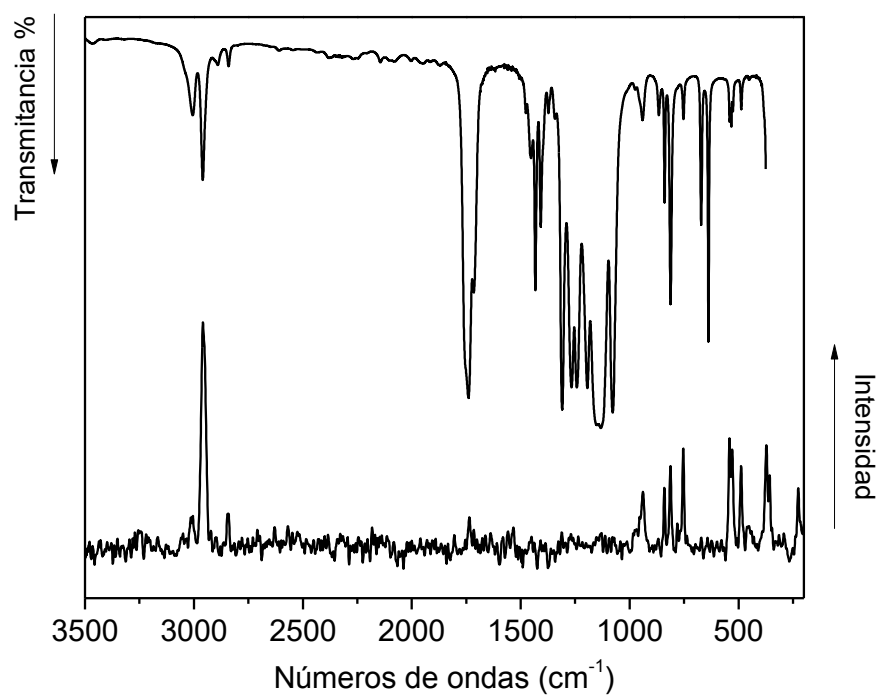
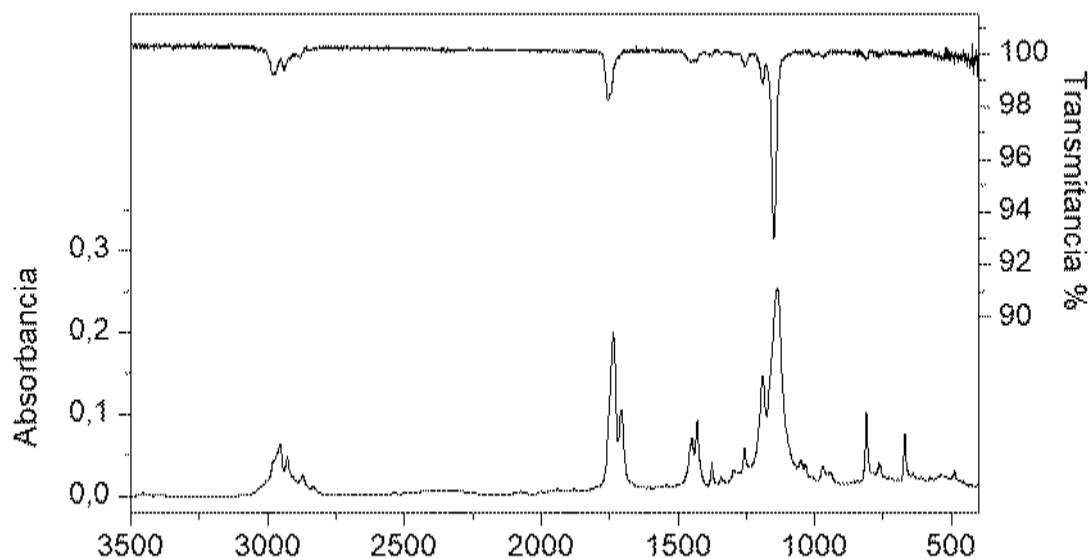
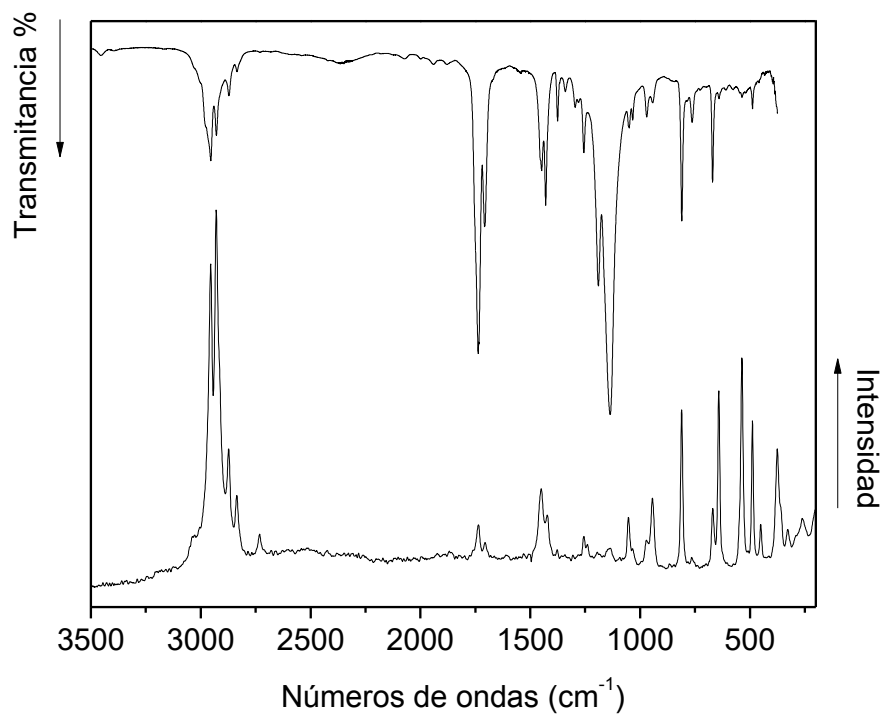


Figura 6.9 a) Espectro FTIR en fase gaseosa (superior) y fase líquida (inferior) del $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$.
b) Espectro FTIR (superior) y raman (inferior) en su fase líquida.

a)



b)



Los cálculos químico-cuánticos predicen varias conformaciones estables a temperatura ambiente de las cuales la forma *sp-sc* resulta la más estable en ambos casos. La apariencia en general de los espectros calculados para las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ son representativos. Sin embargo el espectro vibracional experimental evidencia la presencia de más de una conformación.

Es conocido que el modo normal de vibración del carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$ es muy sensible a las propiedades conformacionales en este tipo de compuestos.^{7,15} Como puede observarse en los espectros de las Figuras 6.8 y 6.9 dos absorciones son evidentes en esta región.

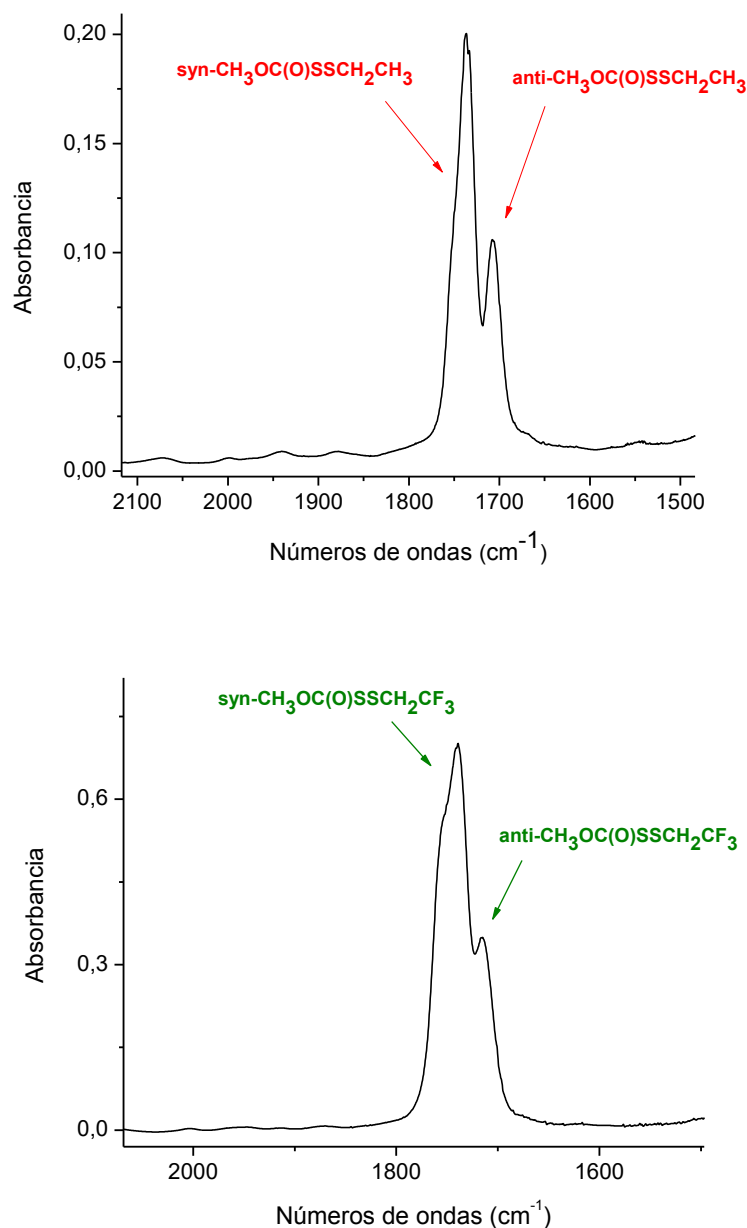
Desde el punto de vista poblacional se espera en el espectro de la molécula de $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ la contribución de todas las conformaciones al espectro total a temperatura ambiente, por lo tanto se analizó el espectro en la zona carbonílica. Ésta banda se utilizó como “banda sensora” ya que se encontró una diferencia interesante en ésta frecuencia de estiramiento de $\Delta\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ en los cálculos teóricos para las conformaciones *sp-sc* y *ap-sc*. Para estudiar la posible presencia de conformaciones en el espectro de la molécula se tomaron los valores de las frecuencias calculadas y se realizó el cálculo de intensidades pesadas por abundancia obteniendo así un valor más reproducible con la intensidad real del espectro. Según los cálculos se esperan valores de intensidad a una relación 1:4 aproximadamente para las bandas que se encuentran a 1737 y 1708 cm^{-1} en el espectro experimental de manera tal que podemos asignarlas la primera de ellas a la banda envolvente de las conformaciones *syn* (*sp-sc*, *sp-ap* y *sp-ac*), y la segunda banda a la forma *anti*.

Para el caso de la molécula análoga con átomos de flúor la diferencia teórica entre las frecuencias carbonílicas de las formas *syn* y *anti* es de $\Delta\nu = 37,7 \text{ cm}^{-1}$. Los cálculos de intensidad pesada por abundancia estima una relación 1:8 entre los confórmeros tal como se muestra en la Tabla 2. En la Figura 6.10 se observa la zona carbonílica de los espectros experimentales notando la clara aparición de dos bandas bien definidas y de distintas intensidades que fueron asignadas al modo de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ para las formas *syn* y *anti* para cada molécula.

Tabla 2. Valores de frecuencias teóricas e intensidad pesada por abundancia para las conformaciones *sp-sc*, *sp-ap*, *sp-ac* y *ap-sc* para las moléculas $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.

Molécula		Estiramiento ($\text{C}=\text{O}$)			
		<i>sp-sc</i>	<i>sp-ap</i>	<i>sp-ac</i>	<i>ap-sc</i>
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$	ν/cm^{-1}	1734	1733	1737	1711
	Intesidad	33,4	33,2	33,5	76,3
	Abundancia%	49,8	23,1	18,8	8,3
	Ipesada	16,6	7,6	6,3	6,8
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$	ν/cm^{-1}	1734	1738	1757	1719
	Intesidad	41,9	32,2	42,2	67,0
	Abundancia%	77,2	7,4	9,3	6,2
	Ipesada	32,2	2,4	3,9	4,2

Figura 6.10. Evidencia conformacional en el espectro de fase gaseosa de la molécula de $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$ (superior) y $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$ (inferior).



Además de los modos normales estudiados en la zona del estiramiento carbonilo, se han identificado los modos vibracionales responsables de las señales más intensas de los espectros.

En el caso del *disulfuro de trifluoroetil metoxycarbonilo* cabe resaltar que una de sus bandas más notorias se debe a vibraciones de enlaces C-F provenientes del grupo CF_3 . Éstas corresponden al estiramiento simétrico y antisimétrico del CF_3 encontradas a 1274 y 1086 cm^{-1} .

La banda más intensa del espectro tanto en fase líquida como gaseosa del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$, al igual que su análoga hidrogenada, se debe al modo de estiramiento antisimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ observándose a 1155 y 1065 cm^{-1} en cada caso.

El modo normal de vibración correspondiente a movimientos fuera del plano (oop) (suponiendo una simetría local plana alrededor del átomo de carbono sp^2) se observó como una banda de muy baja intensidad en el espectro IR en fase gaseosa aunque de intensidad media en los espectros de fase líquida, a 671 cm^{-1} asignado como $\delta_{\text{oop}}(\text{O-C}(\text{O})-\text{S})$. Los valores reportados para este modo en las moléculas $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ ¹² y $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ ¹⁴ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$ ¹⁶ son 671, 636 y 662 cm^{-1} , respectivamente.

Por otro lado el modo característico debido al estiramiento del enlace disulfuro $\nu(\text{S-S})$ es observado en el espectro Raman del líquido como una banda intensa a 528 y 536 cm^{-1} para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ acoplada al modo $\rho(\text{CF}_3)$. Valores similares de frecuencias se han reportado para los casos $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ (567 cm^{-1}), $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{F}$ (555 cm^{-1}), $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ (549 cm^{-1}) y $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Cl}$ (535 cm^{-1}). Así también se observan en la zona baja del espectro bandas intensas ubicadas a 488 cm^{-1} asignadas al modo de estiramiento $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{S}$ y a 641 y 541 cm^{-1} las bandas correspondientes al modo de vibración $\text{S}-\text{C}(\text{sp}^3)$, respectivamente para el $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ y el compuesto análogo. Estos mismos modos vibracionales para el $\text{FC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ aparecen en el espectro Raman en fase líquida respectivamente a 491 y 452 cm^{-1} y para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$ el modo de estiramiento $\text{S}-\text{C}(\text{sp}^3)$ está ubicado en 464 cm^{-1} en su respectivo espectro Raman.

6.7 Espectroscopía fotoelectrónica – estudio de los electrones de valencia

Se midieron los espectros fotoelectrónicos de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$ los cuales se muestran en las **Figuras 5.11 y 5.13**, respectivamente. Dichos gráficos se presentan en números de cuentas versus energía de ionización. La posición de las bandas y las correspondientes energías de ionización obtenidas según los métodos de cálculo OVGF se muestran en la **Tabla 3 y 4**, junto a la asignación de las transiciones observadas. Los cálculos se llevaron a cabo para las conformaciones más estables de las moléculas. Si observamos los espectros a simple vista podemos decir que es evidente que la presencia de un átomo de halógeno genera un cambio importante en la energía de ionización y hasta en la forma de las bandas del espectro.

6.7.1 Espectro fotoelectrónico del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$

En la región de ionización baja del espectro ($E < 14$ eV) se observa la presencia de dos bandas claramente delineadas e intensas. A partir de los caracteres de los orbitales calculados que se muestran en la **Tabla 3** y en la **Figura 6.11** se puede concluir que el origen de las bandas se debe a la remoción de electrones no enlazantes de los átomos de azufre. Así, la primera banda de ionización que aparece en el

espectro a una energía de 9,07 eV, se puede asignar con seguridad a un proceso de ionización que involucra al orbital HOMO, un orbital $n_{\pi}S$ fuera del plano, el cual puede ser visualizado como un par libre localizado sobre el átomo de azufre que está unido al grupo etilo. Mientras que el segundo valor en energía 9,66 eV corresponde a la ionización del par electrónico libre que se encuentra localizado sobre el átomo de azufre adyacente al grupo carbonilo. El grupo etilo es un grupo donador de electrones mientras que el grupo -OC(O)S- presenta una simetría local plana y resulta en una estabilización del par de electrones del azufre adyacente con simetría π o fuera del plano. De esta manera es que la banda menos energética se asignó a la ionización de electrones localizados en un orbital no enlazante de simetría π del átomo de azufre unido al resto -CH₂CH₃ y la siguiente a los pares libres del segundo átomo de azufre.

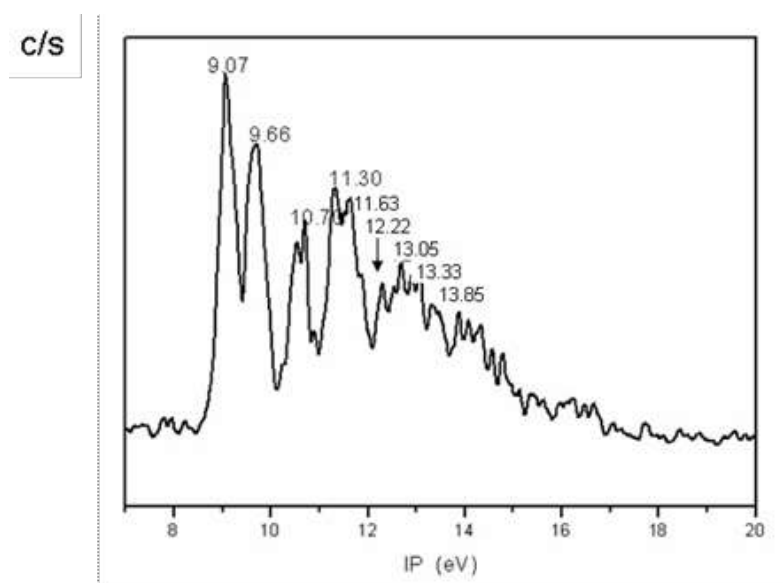


Figura 6.11 Espectro fotoelectrónico de CH₃OC(O)SSCH₂CH₃.

Tabla 3. Energías de ionización (eV) calculadas (OVGF/6-31++G**) para el CH₃OC(O)SSCH₂CH₃ (geometría optimizada nivel B3LYP/6-311++G**) la asignación a los respectivos orbitales moleculares.

El (eV) <i>sp-sc</i>	El (eV) <i>sp-ap</i>	IPexp (eV)	MO/Carácter (NBO)
8,87 (0,90)	8,86 (0,90)	9,07	40/ $1p\pi S(Et)$
9,38 (0,90)	9,36 (0,90)	9,66	39/ $1p\pi S(C=O)$
10,80 (0,90)	10,79 (0,90)	10,73	38/ $1p\sigma O(C=O)$
11,36 (0,89)	11,43 (0,89)	11,30	37/ $1p\pi O(CH_3O-)$
11,65 (0,89)	11,64 (0,89)	11,63	36/ $\pi C=O$
12,31 (0,90)	12,36 (0,89)	12,22	35-33/ $\sigma's CH_3(Et)$
13,24 (0,90)	13,13 (0,90)	13,05	
13,28 (0,90)	13,34 (0,90)	13,33	
13,61 (0,90)	13,65 (0,89)	13,85	32,31/ $\sigma' CH_2(Et)$
14,48 (0,89)	14,51 (0,89)		

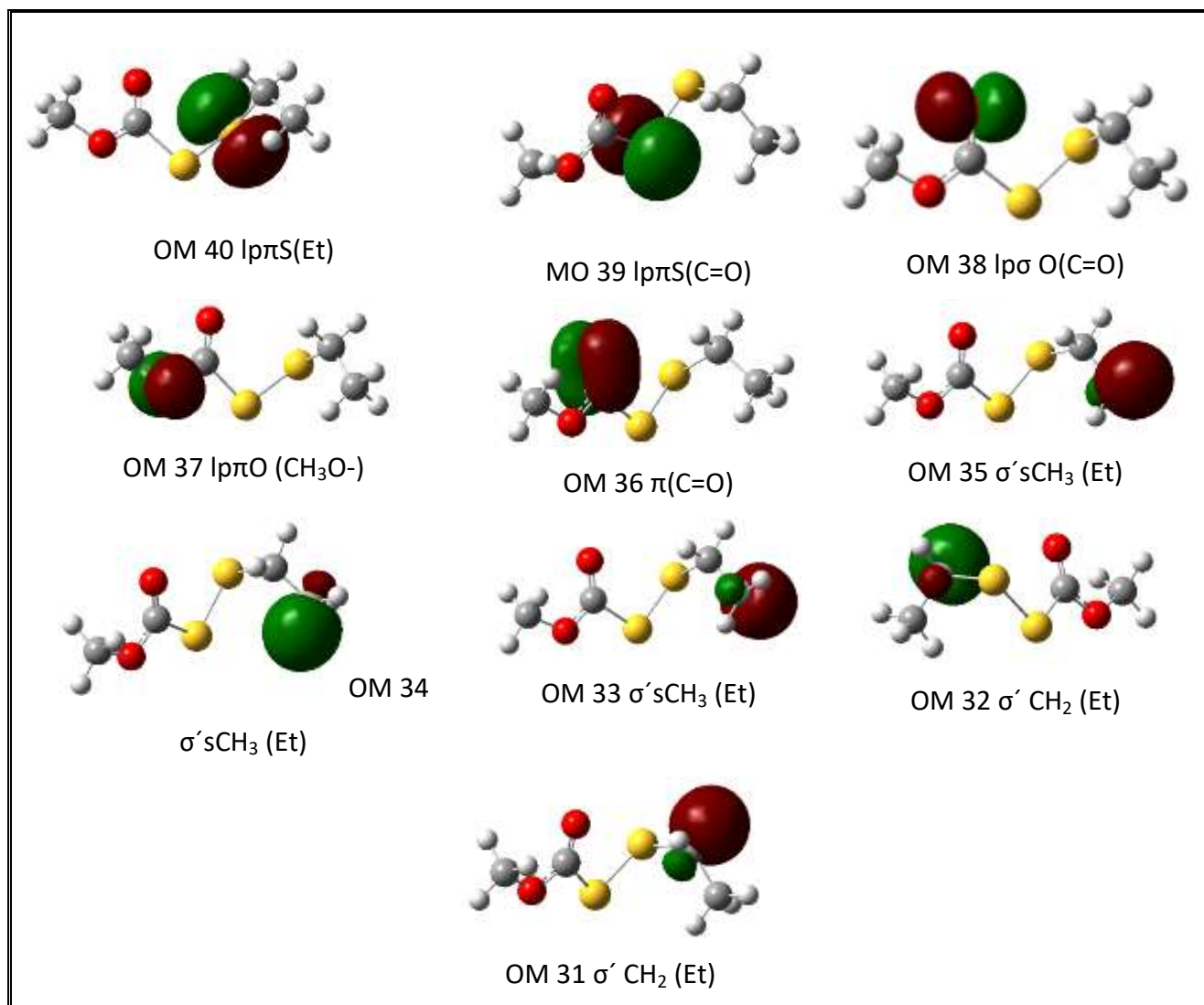


Figura 6.12 Representación esquemática de los orbitales moleculares obtenidos con cálculos de NBO para la molécula $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$.

6.7.2 Espectro fotoelectrónico del $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$

Por otra parte, el valor para la energía de la primera ionización vertical obtenida de la medida de espectro fotoelectrónico de la especie fluorada fue de 9,53 eV y se asigna al par libre $n_\pi S$ que se encuentra localizado sobre el átomo de azufre adyacente al grupo trifluoroetilo. Mientras que la siguiente banda en energía se asigna a la energía del par libre electrónico que se encuentra delocalizado sobre el átomo de azufre adyacente al carbonilo con un valor de 10,13 eV. Estos valores difieren significativamente de los valores obtenidos para las dos primeras energías de ionización de la especie anterior, es decir $CH_3OC(O)SSCH_2CH_3$. Esto se debe a la presencia del átomo de flúor en la estructura molecular. La presencia del halógeno extiende la resonancia electrónica a lo largo del grupo $-SCH_2CF_3$ lo cual estabiliza dicho orbital del azufre.

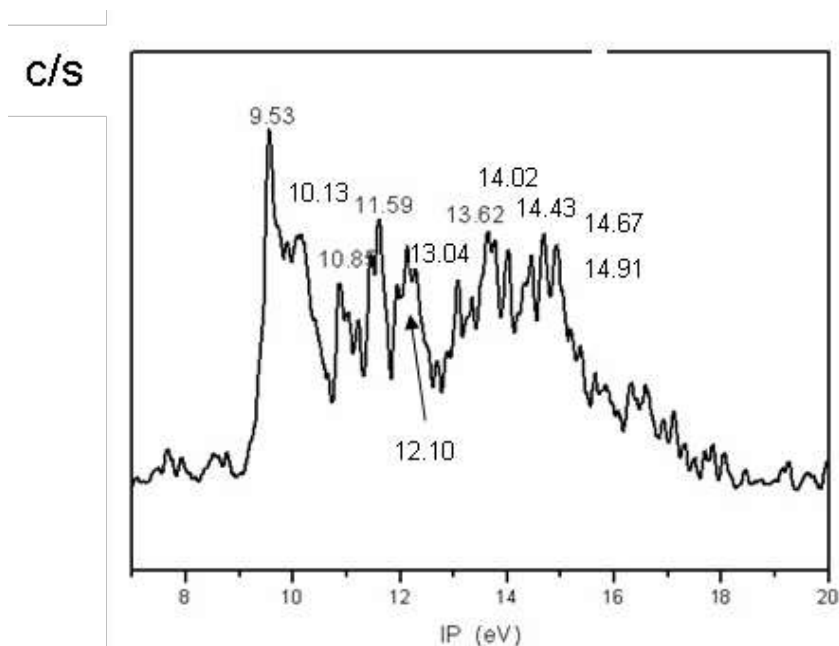


Figura 6.13 Espectro fotoelectrónico de CH₃OC(O)SSCH₂CF₃

Tabla 4. Energías de ionización (eV) calculadas (OVGF/6-31++G**) para el CH₃OC(O)SSCH₂CF₃ (geometría optimizada nivel B3LYP/6-311++G**) la asignación a los respectivos orbitales moleculares.

<i>El (eV)</i> <i>sp-sc</i>	<i>El (eV)</i> <i>sp-ac</i>	<i>IPexp (eV)</i>	<i>MO/ Carácter</i> <i>(NBO)</i>
9,43 (0,90)	9,49 (0,904)	9,53	52/lpπS(Et)
9,88 (0,90)	9,73 (0,903)	10,13	51/ lpπS(C=O)
11,19 (0,89)	11,03 (0,89)	10,85	50/lpσO (C=O)
12,03 (0,89)	11,89 (0,89)	11,59	49/lpπO (CH ₃ O-)
12,04 (0,89)	12,00 (0,89)	12,10	48 / πC=O
13,54 (0,89)	13,55 (0,90)	13,04	47-42/lp's F
13,73 (0,91)	13,69 (0,89)	13,62	
14,81 (0,89)	14,39 (0,90)	14,02	
14,45 (0,90)	14,68 (0,89)	14,43	
14,97 (0,89)	14,75 (0,89)	14,67	
15,43 (0,90)	15,43 (0,90)	14,91	

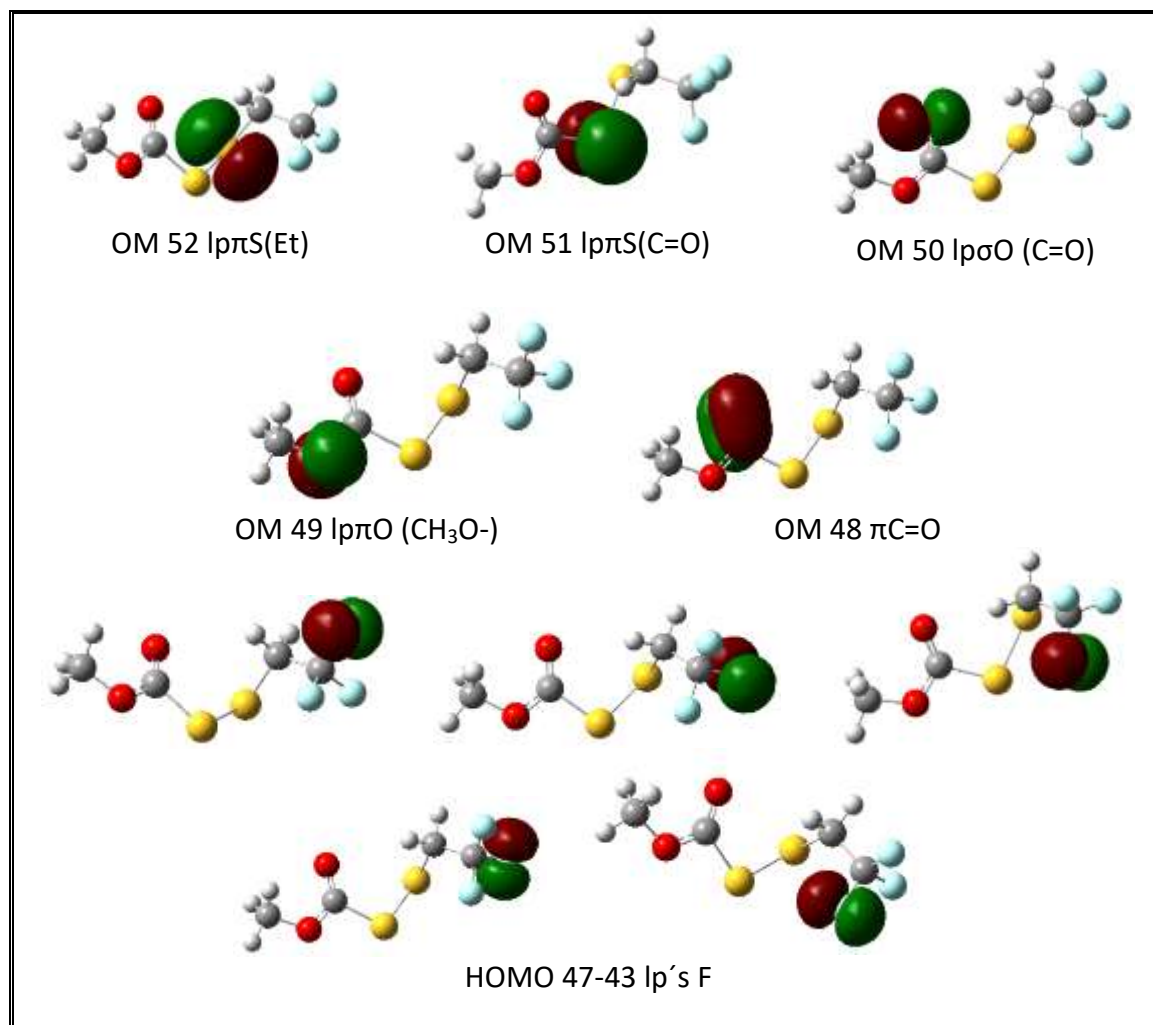


Figura 6.14 Representación esquemática de los orbitales moleculares obtenidos con cálculos de NBO para la molécula $CH_3OC(O)SSCH_2CF_3$.

Estos valores se correlacionan con los valores encontrados para algunos disulfuros asimétricamente sustituidos como por ejemplo la especie disulfuro de metil fluorocarbonilo, $FC(O)SSCH_3$ ¹⁷, que arroja valores de 9,0 y 9,3 eV para su primera y segunda energía de ionización. Se encuentra reportado un desdoblamiento similar para el caso del disulfuro más simple, HSSH, como así también en otros compuestos similares tales como los disulfuros simétricamente sustituidos CH_3SSCH_3 y $(CH_3)_3CSSC(CH_3)_3$. Estos desdoblamientos se explican mediante los conocidos “*diagramas de Walsh*”¹⁸, los cuales dan cuenta de la interacción entre los pares libres de los átomos de azufre adyacentes y su dependencia con la variación del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro¹⁹. Mientras en el estado neutro fundamental de disulfuros simétricamente sustituidos los orbitales no enlazantes de los átomos de azufre, correspondientes a orbitales HOMO, son degenerados, luego de la ionización esta degeneración se rompe debido al cambio en la geometría del catión, dando origen al desdoblamiento observado en los espectros fotoelectrónicos. Esta explicación si bien tiene la ventaja de ser cualitativa y satisfactoria, no es apropiada para disulfuros asimétricamente sustituidos, para los cuales no se puede suponer *a priori* una degeneración

de los pares libres de los átomos de azufre para la posición de equilibrio del ángulo diedro. En el caso de los disulfuros estudiados en éste capítulo, CH₃OC(O)SSCH₂CH₃ y CH₃OC(O)SSCH₂CF₃, los cálculos teóricos explican el desdoblamiento debido a una diferencia energética entre los electrones de los pares libres de los átomos de azufre dada la distinta la naturaleza de enlace de cada uno de ellos por efecto del sustituyente.

6.8 Conclusiones

Se sintetizaron con elevada pureza los compuestos CH₃OC(O)SSCH₂CH₃ y CH₃OC(O)SSCH₂CF₃. La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico-cuánticos permitió estudiar detalladamente las propiedades vibracionales, conformacionales y estructurales de ambas especies.

La técnica de resonancia magnética nuclear permitió obtener información de las constantes de acoplamiento mediante el uso de distintos núcleos consistentes con las reportadas para especies similares.

Los resultados experimentales (espectros IR y Raman) y teóricos muestran la presencia de más de una conformación de las moléculas a temperatura ambiente.

El valor más bajo encontrado para la energía de ionización de las especies CH₃O(O)SSCH₂CH₃ y CH₃O(O)SSCH₂CF₃ corresponde a la ionización de un electrón formalmente localizado en un orbital par libre del átomo de azufre unido a CH₂CH₃ y CH₂CF₃. Los valores de energías de ionización verticales derivados fueron 9,07 y 9,53 eV, respectivamente. El valor de la energía de ionización para el átomo de azufre unido al grupo CH₃OC(O)– mostró ser más alto, debido a la resonancia extendida.

6.9 Referencias

1. Nokihara, K. and Berndt, H. Studies on sulfur-containing peptides: tert-butyloxycarbonylsulphenyl and benzyloxycarbonylsulphenyl derivatives as protecting groups for cysteine. *J. Org. Chem.* 43, 4893–4895 (1978).
2. Harpp, D. N. and Granata, A. Triphenylphosphine decomposition of sulphenyl thiocarbonates. *J. Org. Chem.* 45, 271–273 (1980).
3. Harpp, D. N. and Granata, A. Cyclic trisulfides by alkoxide decomposition of bis(sulphenyl) thiocarbonates. *J. Org. Chem.* 44, 4144–4148 (1979).
4. Ulic, S. E., Della Védova, C. O. and Aymonino, P. J. Infrared and Raman spectra of bis(fluorocarbonyl) disulphide, [FC(O)]₂S₂. *J. Raman Spectrosc.* 20, 655–662 (1989).
5. Erben, M. F. et al. Fluoroformyl Trifluoroacetyl Disulfide, FC(O)SSC(O)CF₃: Synthesis, Structure in Solid and Gaseous States, and Conformational Properties. *Inorg. Chem.* 44, 7070–7077 (2005).
6. Erben, M. F., Della Védova, C. O., Willner, H. and Boese, R. Synthesis, Structure and Conformational

- Properties of Fluoroformylchlorodifluoroacetyl Disulfide, $\text{FC(O)SSC(O)CF}_2\text{Cl}$: Conformational Transferability in $-\text{C(O)SSC(O)}-$ Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4418–4425 (2006).
7. Erben, M. F. et al. Anomeric and Mesomeric Effects in Methoxycarbonylsulfenyl Chloride, $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$: An Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* 41, 1064–1071 (2002).
 8. Della Védova, C. O., Romano, R. M. and Oberhammer, H. Gas Electron Diffraction Analysis on S-Methyl Thioacetate, $\text{CH}_3\text{C(O)SCH}_3$. *J. Org. Chem.* 69, 5395–5398 (2004).
 9. Brois, S. J., Pilot, J. F. and Barnum, H. W. New synthetic concepts in organosulfur chemistry. I. New pathway to unsymmetrical disulfides. The thiol-induced fragmentation of sulfenyl thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7629–7631 (1970).
 10. G. Zumach and E. Kuhle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 54 (1970).
 11. Barany, G. An unusual rearrangement, and further transformations, in the chlorination of alkoxythiocarbonylsulfenyl substrates. *Tetrahedron Lett.* 24, 5683–5686 (1983).
 12. Torrico-Vallejos, S., Erben, M. F., Boese, R. and Della Védova, C. O., Methoxycarbonyl trifluoromethyl disulfide, $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCF}_3$: Synthesis, structure and conformational properties. *New J. Chem.* 34, (2010).
 13. Ulic, S. E., Della Védova, C. O., Hermann, A., Mack, H.-G. and Oberhammer, H. Preparation and Properties of Trifluorothioacetic Acid- S-(trifluoromethyl)ester, $\text{CF}_3\text{C(O)SCF}_3$. *J. Phys. Chem. A* 112, 6211–6216 (2008).
 14. Hermann, A., Ulic, S., Della Védova, C., Mack, H.-G. and Oberhammer, H. Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with $\text{X}=\text{F}$, Cl and $\text{R}=\text{CF}_3$, CH_3 . *J. Fluor. Chem.* 112, 297–305 (2001).
 15. N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. and Fougère. Vibrational spectra and conformational behaviour of carbonyl isothiocyanates X--CO--NCS , $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , MeO , EtO , and acetyl isothiocyanate $\text{CH}_3\text{--CO--NCS}$. *Spectrochim. Acta* 51A, 787–798 (1995).
 16. Torrico-Vallejos, S., Erben, M. F., Ge, M.-F., Willner, H. and Della Védova, C.O., Conformational behavior of $\text{CH}_3\text{OC(O)SX}$ ($\text{X} = \text{CN}$ and SCN) pseudohalide congeners. A combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A* 114, 3703–3712 (2010).
 17. Della Védova, C.O. and Haas, A. Preparation and properties of fluorocarbonylsulfenyl compounds. *J. Fluor. Chem.* 45, 75 (1989).
 18. Walsh, A. D. The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH_2 molecules. *J. Chem. Soc.* 2260–2266 (1953). doi:10.1039/JR9530002260
 19. Kimura, K. and Osafune, K. Photoelectron Spectroscopic Study of Skew Compounds. III. N,N' -Dimethylhydrazine, Dimethyl Peroxide, and Dimethyl Disulfide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2421–2427 (1975).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis doctoral se estudiaron compuestos pertenecientes a las familias de los ésteres, tioésteres y disulfuros. Se sintetizaron y analizaron mediante un abanico de técnicas experimentales y químico-computacionales especies químicas de fórmula general $RC(O)XR'$, tioésteres ($X = S$) y oxoésteres ($X = O$) y disulfuros asimétricos, $RSSR'$.

La aplicación de las distintas técnicas permitió la obtención de diferentes resultados. Entre los más relevantes pueden mencionarse la determinación del espacio y el equilibrio conformacional, posible gracias a la identificación de los conformeros más estables y la evaluación de parámetros termodinámicos. Pudieron determinarse varias propiedades del estado electrónico fundamental, entre ellas las estructuras moleculares, los números de ondas de los modos normales de vibración (tanto para el conformero mayoritario como para el menos estable cuando correspondiese) y otras características como desplazamientos químicos de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectros UV-Visibles, la fotoquímica en matrices a temperaturas criogénicas y el estudio de la estructura electrónica de valencia.

Para el caso de ésteres y tioésteres, se prepararon y se caracterizaron las especies $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$, $CF_3C(O)SC_6F_5$, $CF_3C(O)OC_6F_5$ y $CF_3C(O)SC_6H_5$, dos de las cuales se tratan de compuesto nuevos obtenidos por primera vez en el marco de este trabajo: el trifluorometil tioacetato de S-terbutilo y trifluorotioacetato de S-pentafluorofenilo.

El análisis de las propiedades conformacionales estuvo centrado en el comportamiento alrededor del enlace central $C(O)-X$. Demostrándose la preferencia del conformero *synperiplanar* como la forma más estable. Se obtuvieron por primera vez las estructuras moleculares de las especies trifluorometil tioacetato de S-terbutilo, trifluorotioacetato de S-fenilo y S-pentafluorofenilo por medio de la técnica de cristalización de ratos *X in-situ* medidas a bajas temperaturas, aportando valiosa información no sólo sobre la estructura molecular, sino también sobre las interacciones intermoleculares presentes en la fase cristalina. Si bien todas las estructuras presentan el mismo esqueleto, las interacciones fueron distintas en cada caso abarcando desde interacciones usuales y esperables como la formación de puentes de hidrógeno entre hidrógeno y átomos electronegativos o interacciones $C=O \cdots \pi$, como así también otras más novedosas, como las interacciones carbonilo-carbonilo y halógeno-calcógeno.

Las propiedades vibracionales fueron investigadas mediante el uso de espectroscopías FTIR, Raman y de infrarrojo en matriz de argón a temperaturas criogénicas. Estos resultados fueron complementados con la ayuda de cálculos derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad que posibilitaron la asignación de los modos de vibración. En especial, el análisis en matriz de argón de las especies $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$ y $CF_3C(O)OC_6F_5$ a la temperatura de 10 K permitió la asignación total de dichos números de ondas. Por su parte, se conocieron los caminos fotoevolutivos mediante la medida de espectros infrarrojos a distintos

tiempos de exposición de la matriz de argón a la irradiación con radiación ultravioleta. La eliminación de monóxido de carbono y la concomitante formación del sulfuro ($\text{CF}_3\text{SC}(\text{CH}_3)_3$) y el éter ($\text{CF}_3\text{OC}_6\text{F}_5$) pudo caracterizarse como uno de los procesos fotoquímicos principales.

Por otra parte se sintetizó una serie de disulfuros asimétricos de fórmula RSSR' con sustituyentes de distinta naturaleza. Por una parte, los disulfuros de alquil metoxycarbonilo, es decir $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSR}$ con $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ y CH_2CF_3 , y por otra parte disulfuros de R-triclorometilo es decir, CCl_3SSR con $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2CF_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 y $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Se estudiaron las propiedades vibracionales de los compuestos antes mencionados mediante espectroscopías FTIR y Raman. Particularmente, los disulfuros de alquil metoxycarbonilo presentan un equilibrio conformacional caracterizado por la existencia de conformaciones muy cercanas en energía, por lo que el análisis poblacional permitió conocer la contribución de cada forma presente a temperatura ambiente y su aporte a las propiedades espectroscópicas estudiadas.

El análisis de las curvas de energía potencial alrededor del ángulo diedro $\text{R-S-S-R}'$ se llevó a cabo mediante cálculos computacionales estableciendo en todos los casos la conformación *gauche* como la preferida. Se obtuvieron los parámetros geométricos del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$ mediante la determinación de la estructura cristalina por medidas de rayos X a bajas temperaturas utilizando la técnica *in-situ*. El valor del ángulo diedro ϕ (CSSC) fue de $107,1^\circ$, bastante alejado del ángulo diedro ideal para disulfuros (90°) y el mayor obtenido para la serie estudiada.

Las energías de ionización de las especies disulfuros fueron determinadas utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica (PES) y analizadas en conjunto con los resultados químico-cuánticos obtenidos con los cálculos OVGF. Como aspecto saliente de estas experiencias se destaca que la primera energía de ionización está asociada al proceso de ionización desde el orbital HOMO, el cual puede ser visualizado como un par de electrones libres formalmente localizados sobre el átomo de azufre, $n_\pi(\text{S})$. A su vez, se relacionaron los primeros valores de energías de ionización en función del carácter donador-aceptor de electrones de los grupos sustituyentes, la influencia de la electronegatividad de los grupos unidos al enlace disulfuro y el ángulo diedro $\text{R-S-S-R}'$.

Apéndice I

Introducción general

A1 - Definición y nomenclatura de ángulo diedro¹

De acuerdo con las recomendaciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC², en una cadena de átomos A–B–C–D se define como ángulo de torsión o ángulo diedro, al ángulo que existe entre el plano que contiene los átomos A, B y C y aquel que contiene a los átomos B, C y D. En una proyección de Newman, el ángulo de torsión es el ángulo entre los enlaces de dos grupos especificados, uno próximo al observador y el otro distante. De esta manera, el ángulo de torsión existente entre los grupos A y D se considera positivo si el enlace cercano A–B se encuentra rotado en una dirección siguiendo las agujas del reloj hasta un valor de 180°, mientras que un ángulo de torsión negativo requiere una rotación en el sentido inverso. Los arreglos correspondientes a ángulos de torsión entre 0° y $\pm 90^\circ$ son llamados syn, aquellos correspondientes a ángulos entre $\pm 90^\circ$ y 180° son llamados anti. Similarmente, para ángulos de torsión comprendidos entre 30° y 150° ó entre -30° y -150° , los arreglos moleculares se denominan clinal, y aquellos entre 0° y $\pm 30^\circ$ ó $\pm 150^\circ$ y 180°, se designan como periplanar. Los dos tipos de términos pueden combinarse de manera que definen cuatro rangos de ángulos de torsión, de 0° a $\pm 30^\circ$ synperiplanar (sp); de 30° a 90° y de -30° a -90° synclinal (sc), de 90° a 150° y de -90° a -150° anticlinal (ac) y de $\pm 150^\circ$ a 180° antiperiplanar (ap). En la Figura 20.1 se muestra una proyección de Newman a lo largo del enlace B–C, con el enlace C–D alejado del observador y diferentes posiciones del enlace A–B, conjuntamente con las correspondientes definiciones y ángulos diedros. Las conformaciones synperiplanar y antiperiplanar son también conocidas como conformaciones syn y anti, respectivamente, y las conformaciones definidas anteriormente como synclinal se conocen como gauche. Esta nomenclatura fue la utilizada mayormente a lo largo de la presente tesis doctoral. Para macromoléculas se recomienda la utilización de los símbolos T, C, G+ , G– , A+ y A– (ap, sp, +sc, –sc, +ac y –ac, respectivamente).

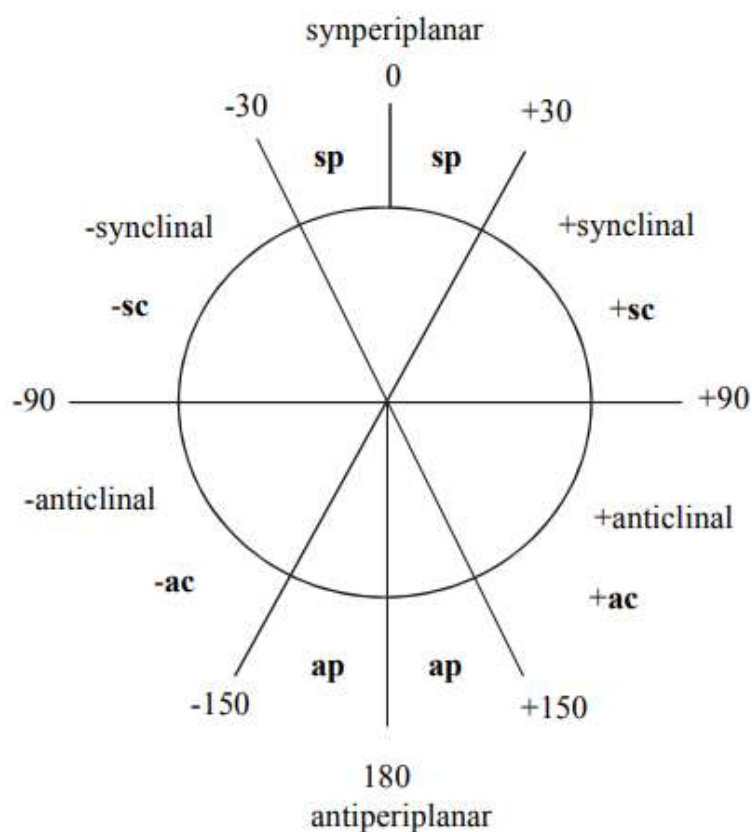


Figura A1. Proyección de Newman y definiciones para ángulos diedros recomendadas por la IUPAC

Referencias:

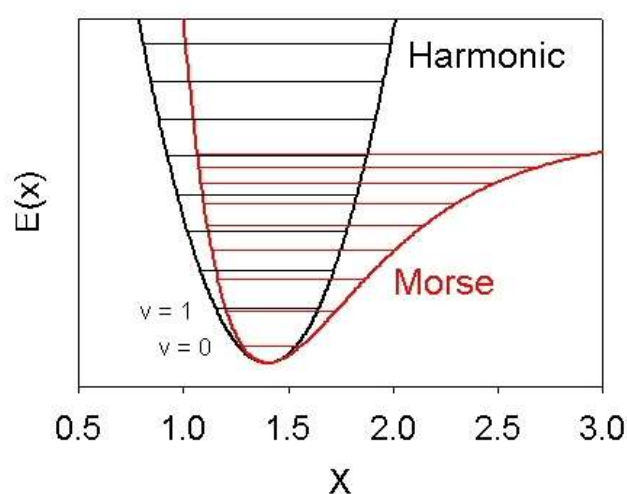
- 1 Tesis Doctoral, Mauricio. F. Erben, UNLP (2005).
- 2 Chemistry, I. U. P. A. C., Rules for the nomenclature of organic chemistry, section E. Stereochemistry. Pure Appl. Chem. 1976, 45, 11.

Apéndice II

Técnicas experimentales

A2 1. Corrección de las frecuencias vibracionales calculadasⁱ

Las frecuencias vibratorias producidas por los programas *ab initio* a menudo se multiplican por un factor de escala (en el rango de 0,8 a 1,0) para igualar mejor las frecuencias vibracionales experimentales. Esta escala compensa dos problemas: 1) El cálculo de la estructura electrónica es aproximado. Generalmente se realiza una interacción de configuración completa menos relativista. 2) La no armonicidad de la superficie de energía potencial. Para los estiramientos de enlace, una mejor descripción de la superficie de energía potencial está dada por el potencial Morse $E(x) = D(1 - \exp(-\beta(x - x_0)))^2$ ilustrado a continuación. En esta ecuación E es la energía potencial, D , β y x_0 son constantes, y x es la distancia interatómica.



Los programas que predicen las frecuencias vibratorias lo hacen calculando la segunda derivada de la superficie de energía potencial con respecto a las coordenadas atómicas. Esto proporciona la curvatura en la parte inferior (mínimo) del pozo. Para un potencial armónico $E(x) = kx^2$, esto está directamente relacionado con el espaciado del nivel de energía vibracional. Para un potencial Morse (con la misma segunda derivada como mínimo), la anarmonicidad hace que los niveles de energía vibracional estén más espaciados. De esta manera todas las frecuencias calculadas que se presentan en este trabajo de tesis fueron corregidas por un factor de corrección¹. Dichos factores dependen del método y de las bases utilizadas. Se listan a continuación aquellas que fueron de utilidad.

DFT	B3LYP	6-31G*	6-311G**	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
		0,9613	0,9689	0,9682	0,9687

Referencias

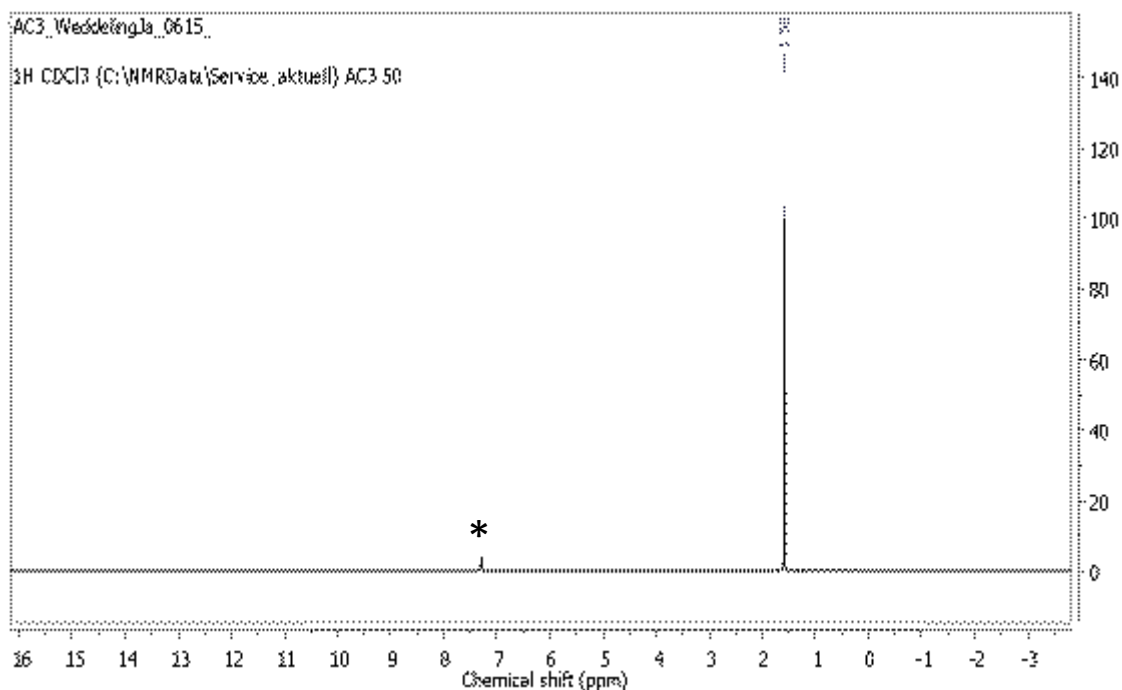
1. Merrick, J. P., Moran, D. & Radom, L. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A* **111**, 11683–11700 (2007).

ⁱ NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB). NIST Standard Reference database Number 101 Release 19, April 2018, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>

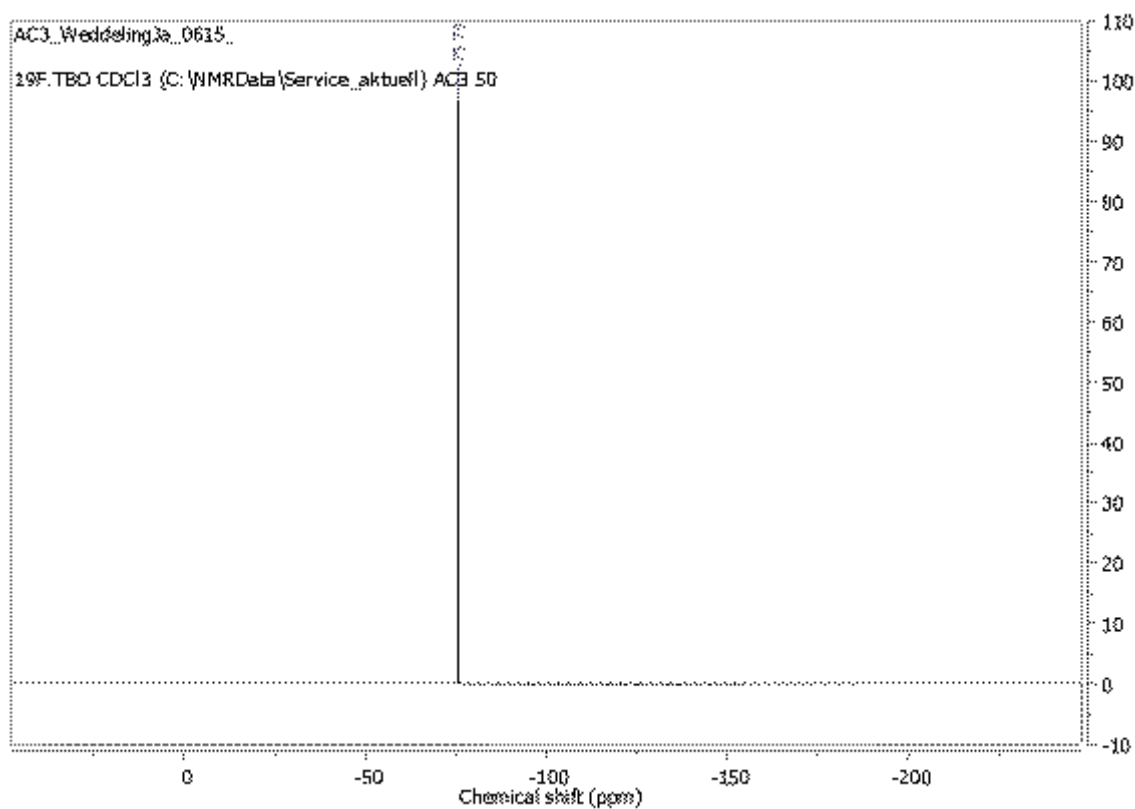
Apéndice III

Trifluorotioacetato de S-terbutilo,
 $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$

A3 1 Espectro de Resonancia magnética nuclear ^1H para la molécula de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$.



A3 2 Espectro de Resonancia magnética nuclear ^{19}F para la molécula de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$.



A3 3. Información cristalográfica para la molécula de trifluorotioacetato de S-terbutilo.

Fórmula empírica	C ₆ H ₉ F ₃ OS
Peso fórmula	186,19
Temperatura	94,0 (2) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12,34413(7) \text{ \AA}$
	$b = 11,69960(6) \text{ \AA}$
	$c = 11,73975(9) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 95.4183(6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	957,62(3) Å ³
Z	8
ρ_{calc}	1,465 g/cm ³
Coeficiente de absorción (μ)	0,376 mm ⁻¹
F(000)	768,0
Tamaño del cristal	0,619 × 0,305 × 0,269 mm ³
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$) Å
θ , Rango para la recolección de datos	3,314 to 102,782 °
Índices limitantes	$-27 \leq h \leq 27, -25 \leq k \leq 25, -24 \leq l \leq 25$
Reflexiones colectadas	350214
Reflexiones independientes	18678 [$R_{\text{int}} = 0,0420, R_{\text{sigma}} = 0,0143$]
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	15287
Datos/restricciones/parámetros	18678/0/271
Bondad del ajuste en F^2	1,054
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0287, wR_2 = 0,0746$
Índice final R (todos los datos)	$R_1 = 0,0395, wR_2 = 0,0792$
Largest diff. peak/hole	0,57/-0,35 e.Å ⁻³

A3 3.1 Tabla de coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura U_{eq} se define como 1/3 del trazo orthogonal del tensor U_{ij} .

Átomo	x	y	z	U(eq)
S1	4449,6(2)	3493,2(2)	814,5(2)	16,26(2)
F1	2986,4(3)	4707,1(3)	-716,0(2)	25,39(5)
F2	1659,8 (2)	4748,1(3)	353,2(3)	25,15(5)
F3	2885,7 (3)	6063,3(2)	512,7(3)	27,07(5)
O1	3102,9 (3)	4338,1(3)	2248,9(3)	24,50(6)
C1	3378,5 (5)	4256,6(3)	1290,7(3)	16,16(4)
C2	2719,2(3)	4943,4(3)	331,4(3)	17,82(5)
C3	5092,4(3)	2768,2(3)	2103,8(3)	15,33(4)
C4	5986,5(4)	2068,7(4)	1609,9(4)	24,70(7)
C5	4286,0(4)	1976,8(3)	2615,1(4)	21,82(6)
C6	5582,3(4)	3636,9(4)	2972,7(4)	23,84(7)
S2	577,4(2)	4227,2(2)	17,23(2)	17,23(2)
F4	2097,9(3)	5751,1(2)	4512,5(3)	30,03(6)
F5	2160,6(3)	4708,8(3)	6032,0(3)	28,19(6)
F6	3416,6(2)	4565,5(3)	4888,3(3)	25,54(5)
O2	2008,0(3)	2774,2(3)	4469,0(3)	23,39(5)
C7	1702,0(3)	3741,8(3)	4288,6(3)	15,78(4)
C8	2354,6(3)	4716,5(3)	4929,2(3)	18,67(5)
C9	-36,8(3)	2920,5(3)	2758,2(3)	17,17(5)
C10	-974,1(4)	3401,8(5)	1948,5(5)	30,35(9)
C11	-466,7(4)	2146,3(4)	3656,1(4)	27,40(8)
C12	773,0(3)	2305,1(4)	2071,3(4)	22,70(6)

A3 3.2 Tabla de parámetros de desplazamiento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S1	17,27(3)	19,40(3)	12,50(3)	2,07(2)	3,41(2)	4,36(2)
F1	29,41(12)	30,42(12)	16,45(10)	4,03(9)	2,75(8)	10,07(10)
F2	15,69(8)	27,70(12)	31,73(14)	3,90(10)	0,42(8)	2,20(8)
F3	32,69(13)	15,39(9)	32,69(15)	2,36(9)	0,72(11)	0,36(8)
O1	26,30(12)	31,02(14)	17,27(12)	0,52(10)	7,75(9)	7,76(10)
C1	16,05(10)	17,25(10)	15,48(12)	0,23(8)	3,01(8)	1,66(8)
C2	17,52(11)	16,75(10)	19,28(13)	1,51(9)	2,19(9)	2,56(8)
C3	17,23(10)	15,06(9)	13,64(11)	1,00(8)	1,10(8)	0,38(8)
C4	25,66(15)	26,10(16)	22,90(17)	4,81(13)	5,25(12)	10,95(13)
C5	26,17(15)	19,53(12)	20,03(15)	3,93(10)	3,54(11)	-4,22(11)
C6	25,98(15)	21,49(14)	22,47(16)	-2,39(11)	-6,05(12)	-2,74(11)
S2	17,84(3)	13,49(3)	19,65(4)	-1,20(2)	-2,04(2)	2,38(2)
F4	33,27(14)	15,82(9)	39,35(17)	1,16(9)	-5,28(12)	-5,91(9)
F5	30,40(13)	35,12(14)	19,96(11)	-7,88(10)	7,07(9)	10,55(11)
F6	16,07(8)	34,69(13)	25,79(12)	-2,00(10)	1,68(8)	-5,88(8)
O2	23,85(11)	15,94(9)	29,10(14)	2,98(9)	-4,21(10)	2,82(8)
C7	15,56(10)	14,72(9)	16,86(12)	0,82(8)	0,49(8)	-0,28(7)
C8	17,74(11)	19,10(12)	19,03(13)	-0,59(9)	1,11(9)	-3,79(9)
C9	16,46(10)	18,30(11)	16,81(12)	-2,77(9)	1,84(9)	-1,40(8)
C10	24,35(16)	35,9(2)	28,6(2)	-7,21(17)	-9,16(15)	4,04(15)
C11	29,63(18)	29,67(18)	24,15(18)	-1,94(14)	9,10(14)	12,19(15)
C12	23,18(14)	22,31(14)	23,64(16)	-7,28(12)	7,63(12)	-2,62(11)

A3 3.3 Tabla de longitudes de enlace (\AA) para la estructura $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$.

Átomo	Distancia/ \AA	Distancia / \AA	Átomo
S1-C1	1,7315(3)	S2-C7	1,7360(3)
S1-C3	1,8475(3)	S2-C9	1,8470(3)
F1-C2	1,3319(5)	F4-C8	1,3326(5)
F2-C2	1,3302(4)	F5-C8	1,3387(5)
F3-C2	1,3401(4)	F6-C8	1,3281(5)
O1-C1	1,2093(5)	O2-C7	1,2057(4)
C1-C2	1,5502(5)	C7-C8	1,5494(5)
C3-C4	1,5313(5)	C9-C10	1,5335(6)
C3-C5	1,5236(5)	C9-C11	1,5228(6)
C3-C6	1,5240(5)	C9-C12	1,5232(5)

A3 3.4 *Ángulos de enlace para la molécula de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.*

A B C			Ángulo/°	A B C			Ángulo/°
C1	S1	C3	104,733(16)	C7	S2	C9	104,498(16)
O1	C1	S1	129,16(3)	O2	C7	S2	129,03(3)
O1	C1	C2	117,41(3)	O2	C7	C8	117,77(3)
C2	C1	S1	113,41(3)	C8	C7	S2	113,17(2)
F1	C2	F3	107,58(3)	F4	C8	F5	107,64(4)
F1	C2	C1	113,85(3)	F4	C8	C7	113,30(3)
F2	C2	F1	108,16(3)	F5	C8	C7	109,40(3)
F2	C2	F3	107,53(3)	F6	C8	F4	108,00(3)
F2	C2	C1	110,27(3)	F6	C8	F5	107,54(3)
F3	C2	C1	109,23(3)	F6	C8	C7	110,75(3)
C4	C3	S1	101,79(2)	C10	C9	S2	102,36(3)
C5	C3	S1	110,84(2)	C11	C9	S2	110,81(3)
C5	C3	C4	110,21(3)	C11	C9	C10	110,84(4)
C5	C3	C6	111,98(3)	C11	C9	C12	111,99(4)
C6	C3	S1	110,78(2)	C12	C9	S2	110,58(2)
C6	C3	C4	110,80(3)	C12	C9	C10	109,87(4)

A3 3.5 *Ángulos de torsión para la molécula de $CF_3C(O)SC(CH_3)_3$.*

A	B	C	D	Ángulo/°	A	B	C	D	Ángulo/°
S1	C1	C2	F1	8,98(4)	S2	C7	C8	F4	-14,68(4)
S1	C1	C2	F2	130,76(3)	S2	C7	C8	F5	105,43(3)
S1	C1	C2	F3	-111,27(3)	S2	C7	C8	F6	-136,20(3)
O1	C1	C2	F1	-172,49(4)	O2	C7	C8	F4	167,27(4)
O1	C1	C2	F2	-50,71(5)	O2	C7	C8	F5	-72,63(5)
O1	C1	C2	F3	67,26(5)	O2	C7	C8	F6	45,74(5)
C1	S1	C3	C4	177,23(3)	C7	S2	C9	C10	-176,37(3)
C1	S1	C3	C5	60,03(3)	C7	S2	C9	C11	65,42(3)
C1	S1	C3	C6	-64,91(3)	C7	S2	C9	C12	-59,38(3)
C3	S1	C1	O1	1,50(4)	C9	S2	C7	O2	-2,83(4)
C3	S1	C1	C2	179,82(2)	C9	S2	C7	C8	179,39(3)

A3 3.5 Coordenadas de hidrógeno ($\text{\AA}\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2\times 10^3$) para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$.

Átomo	x	y	z	U(eq)
H4A	6420(8)	1679(9)	2237(9)	38(2)
H4B	6487(8)	2541(9)	1238(8)	38(2)
H4C	5663(8)	1503(8)	1064(9)	39(2)
H5A	3721(7)	2377(8)	2967(8)	31(2)
H5B	4687(8)	1538(8)	3228(8)	35(2)
H5C	3938(8)	1486(9)	2038(9)	41(3)
H6A	5045(7)	4103(8)	3250(8)	30(2)
H6B	6095(8)	4137(8)	2637(8)	32(2)
H6C	5968(8)	3211(9)	3646(9)	38(2)
H10A	-694(8)	3922(9)	1375(9)	37(2)
H10B	-1504(9)	3819(10)	2328(10)	45(3)
H10C	-1329(8)	2758(9)	1554(8)	38(2)
H11A	92(8)	1877(8)	4173(8)	32(2)
H11B	-992(9)	2578(10)	4075(9)	48(3)
H11C	-843(9)	1510(9)	3260(9)	45(3)
H12A	1383(8)	1980(8)	2557(8)	34(2)
H12B	392(8)	1690(8)	1620(8)	34(2)
H12C	1081(8)	2798(9)	1545(9)	41(2)

A3 4. Asignaciones propuestas para los productos de fotólisis.

Matriz de Ar	Asignación		Frecuencias reportadas
	Molécula	Modo de vibración	
2999,8	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2979,5	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2952,7	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2937	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2930,3 (sh)	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$		2931
2912,9	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2902,6 (sh)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2890,6 (sh)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	*
2874,7	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2862,8	$(\text{CH}_3)_3\text{CSCF}_3$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	*
2826	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$		2825
2758	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$		
2733	$(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$		
2344,8	CO_2	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	2345,8
2138,3	CO	$\nu(\text{C=O})$	2138,6
2136,6	CO		2136,7
2133,1	CO	CO-N_2 pair	
2091,2	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$\nu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$	2091,4
2089,6	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$\nu(^{12}\text{C}^{18}\text{O})$	2087,4

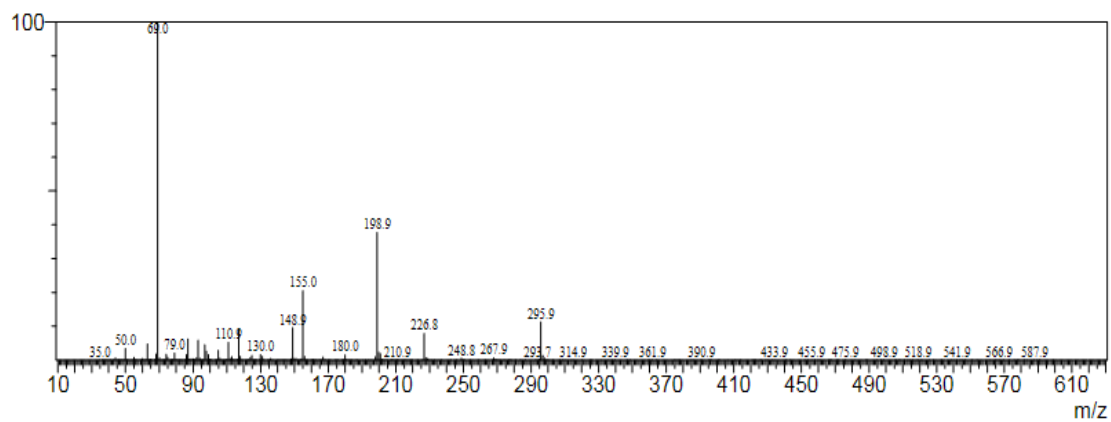
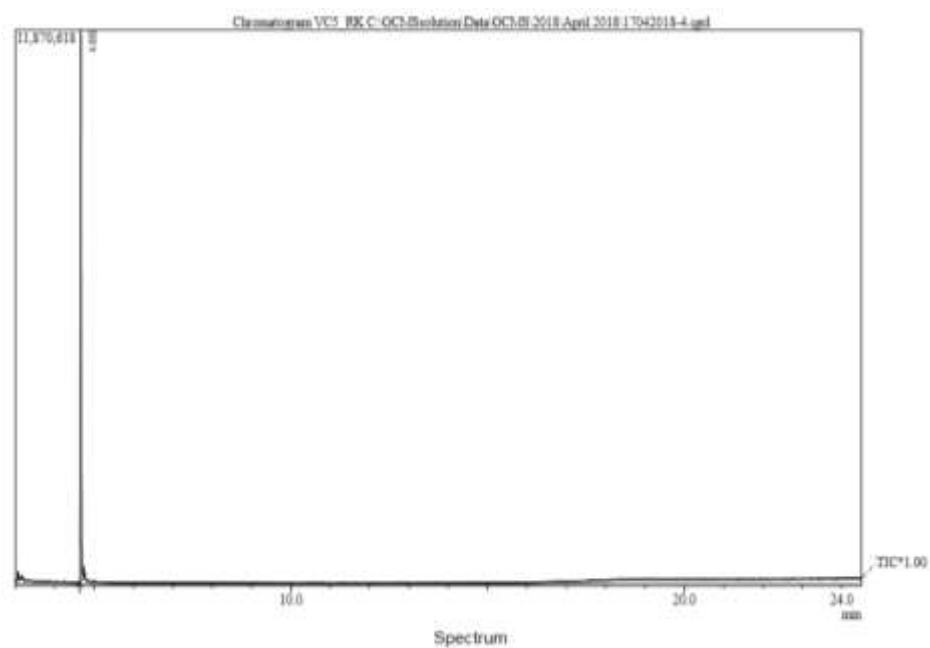
2047,9	OCS	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2051,6
1934,9	CF ₂ O	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1942
1906,3	CF ₂ O	$2(\nu_s\text{CF}_2)$	1914
1477,2	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1467,7	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	δCH_3	1470
1463,2	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1456,8	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃ /(CH ₃) ₃ CS·	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	1143
1451,3	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1443,7	(CH ₃) ₃ CSCF ₃ / (CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1397,8	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	δCH_3	1388
1379,0	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1373,1	(CH ₃) ₃ CS·	δCH_3	*
1369,7	(CH ₃) ₃ CS·	δCH_3	*
1367,2	(CH ₃) ₃ CS·	δCH_3	
1354,9	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	*
1227,5	CF ₂ O	$\nu_a(\text{CF}_2)$	1237
1219,4	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1221
1184,7	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	δCH_3	*
1174,2	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1163
1146,5	(CH ₃) ₃ CSCF ₃		*
1138,5	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	δCH_3	1135
1123,5	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	CF ₂	
1111,7	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	CF ₂	1111
1082,6		¹³ CF ₂ o ·CF ₃ ¿?	1084
1060,7	(CH ₃) ₃ CSCF ₃		*
1031,3	(CH ₃) ₃ CSCF ₃		*
1025,1	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	δCH_3	1017
928,3	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\delta \text{CH}_3 + \nu_a(\text{C}-\text{CH}_3)$	934
964,5	CF ₂ O	$\nu_2(\nu_s\text{CF}_2)$	
893,1	(CH ₃) ₃ CSCF ₃		*
809,4	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{S}) + \delta \text{CH}_3$	807
759,3	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{S}) + \delta \text{CH}_3$	803
755,9	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}]$	*
703,4	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\nu(\text{CF}_3-\text{S})$	*
594,5	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{S})$	576
552,5	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{C}-\text{S})$	566
541,6	(CH ₃) ₃ CSSC(CH ₃) ₃	$\nu(\text{S}-\text{S})$	543
496,4	(CH ₃) ₃ CSCF ₃	$\delta(\text{CF}_3)$	*

Apéndice IV

*Trifluoroacetato y trifluorotioacetato de fenilo y
pentafluorofenilo:*

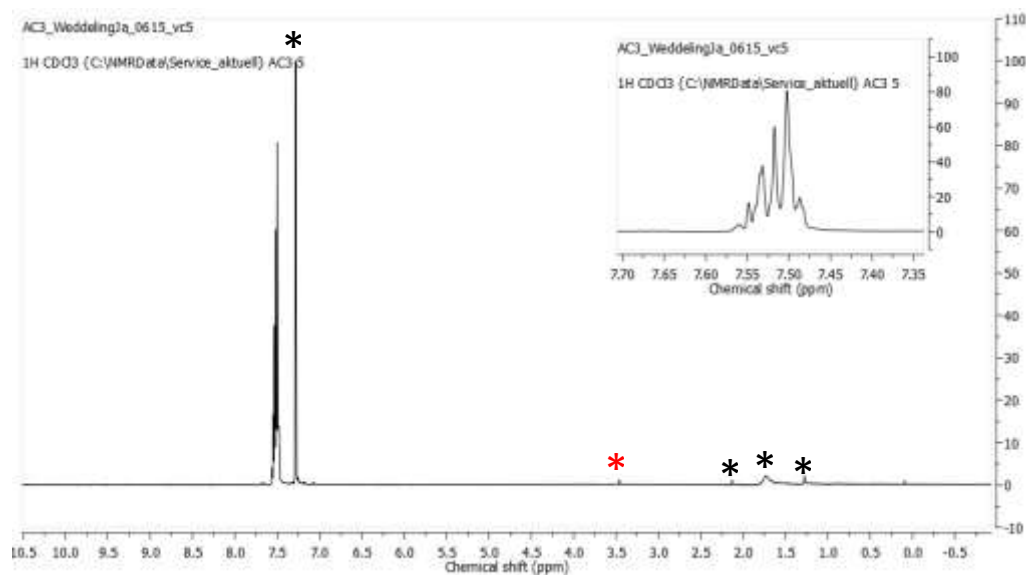
$CF_3C(O)XR$ ($R = -C_6F_5, -C_6H_5$ y $X = O, S$)

A4 1. A) Cromatograma de la reacción de obtención de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{F}_5$ ($t_R=4,7$ minutos). B) Espectro de masas del $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3$.

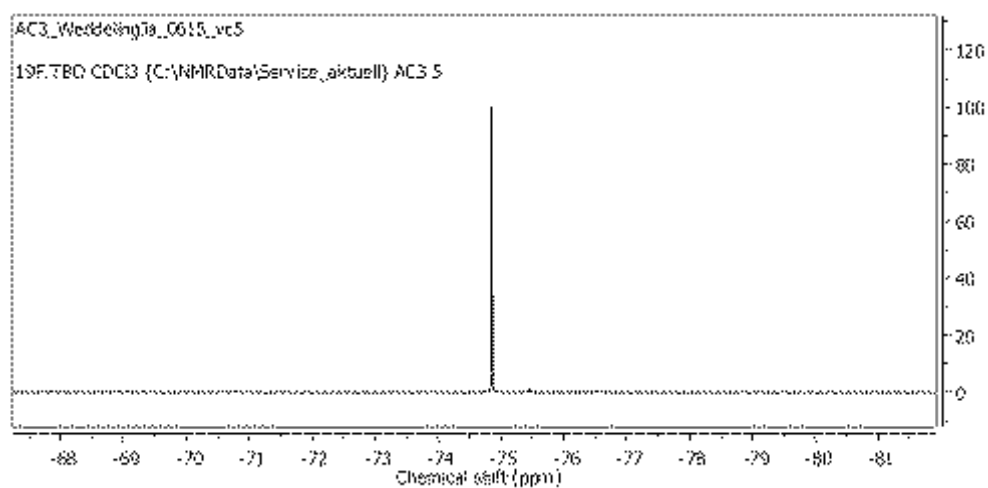


A4 2. a) Espectro de RMN ^1H para la molécula de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3$. *señales provenientes del solvente utilizado dada su deuteración incompleta (CDCl_3) y de agua presente en la muestra. * señal de H del enlace S-H del tiofenol. b). Espectro de RMN ^{19}F para la molécula de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3$.

(a)



(b)



A4 3. Datos cristalográficos

A4 3.1.1 Tabla de datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del FTTA.

Fórmula empírica	C ₈ H ₅ F ₃ OS
Peso fórmula	206,18
Temperatura	100,0(1) K
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8,0609(5) \text{ \AA}$
	$b = 5,4728(3) \text{ \AA}$
	$c = 19,8700(12) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 96,277(6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	871,32 (9) Å ³
Z	4
ρ_{calc}	1,572 g/cm ³
Coefficiente de absorción (μ)	0,374 mm ⁻¹
F(000)	416,0
Tamaño del cristal	0,6 × 0,32 × 0,26 mm ³
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
θ , Rango para la recolección de datos	4,124 a 52,086 °
Índices limitantes	-9 ≤ h ≤ 9, -6 ≤ k ≤ 6, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	9816
Reflexiones independientes	2040 [$R_{\text{int}} = 0,0443$, $R_{\text{sigma}} = 0,0747$]
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	1749
Datos/restricciones/parámetros	2040/0/119
Bondad del ajuste en F^2	1,118
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0589$, $wR_2 = 0,1803$
Índice final R (todos los datos)	$R_1 = 0,0675$, $wR_2 = 0,1868$
Largest diff. peak/hole	0,37/-0,44 e.Å ⁻³

A4 3.1.2 Tabla de coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del FTTA. U_{eq} se define como $1/3$ del trazo orthogonal del tensor U_{ij} .

Átomo	x	y	z	U(eq)
S1	1701,1(14)	6216(2)	3967,5(5)	29,2(3)
F1	4100(4)	2662(6)	5421,6(14)	45,2(8)
F2	2082(4)	5234(6)	5370,8(13)	44,1(8)
F3	1589(4)	1482(5)	5109,0(14)	45,4(8)
O1	3866(4)	2536(6)	4050,1(16)	33,4(7)
C1	2921(5)	3787(7)	4324(2)	23,8(9)
C2	2675(6)	3300(8)	5071(2)	31,2(10)
C3	2196(5)	6072(7)	3117(2)	22,1(8)
C4	3153(5)	7938(8)	2878(2)	27,0(9)
C5	3464(5)	7907(7)	2210(2)	27,5(9)
C6	2878(5)	6022(8)	1783(2)	26,3(9)
C7	1913(5)	4150(8)	2028(2)	27,0(9)
C8	1566(5)	4183(7)	2694(2)	26,3(9)

A4 3.1.3 Tabla de parámetros de desplazamiento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X del FTTA. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...]$.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S1	25,9(6)	35,5(6)	27,5(5)	-0,4(4)	8,0(4)	8,1(4)
F1	40,1(16)	61,4(19)	32,6(15)	8,2(13)	-2,9(12)	-0,1(15)
F2	58,6(19)	46,5(16)	29,4(14)	-5,4(12)	15,5(14)	3,7(15)
F3	51,2(18)	49,0(16)	37,5(15)	3,1(13)	12,3(14)	-21,8(14)
O1	36,4(17)	31,2(16)	33,3(17)	0,1(14)	7,0(14)	10,2(14)
C1	23(2)	21,5(19)	27(2)	-2,8(16)	3,7(17)	-3,7(16)
C2	28(2)	32(2)	33(2)	-2,3(19)	2,7(18)	-4,3(18)
C3	15,6(18)	26(2)	24,7(19)	0,5(15)	3,0(15)	5,4(15)
C4	24(2)	20,0(19)	37(2)	-3,3(17)	2,4(17)	0,2(16)
C5	25(2)	19,4(19)	39(2)	2,4(17)	8,8(18)	-1,0(17)
C6	23(2)	30(2)	27(2)	0,9(17)	5,8(17)	3,0(17)
C7	28(2)	25(2)	27(2)	-4,6(16)	-1,3(17)	-1,3(17)
C8	20(2)	22,8(19)	36(2)	0,0(16)	2,8(18)	-2,7(16)

A4 3.1.4 Tabla de longitudes de enlace (Å) para la estructura del FTTA.

A-B	Distancia/Å	A-B	Distancia /Å
S1-C1	1,756(4)	C3-C4	1,393(6)
S1-C3	1,781(4)	C3-C8	1,392(6)
F1-C2	1,324(5)	C4-C5	1,379(6)
F2-C2	1,329(5)	C5-C6	1,385(6)
F3-C2	1,333(5)	C6-C7	1,405(6)
O1-C1	1,199(5)	C7-C8	1,382(6)
C1-C2	1,542(6)		

A4 3.1.5 Ángulos de enlace para el FTTA.

A B C	Ángulo/°	A B C	Ángulo/°
C1-S1-C3	100,11(19)	F3-C2-C1	109,8(3)
O1-C1-S1	127,2(3)	C4-C3-S1	118,7(3)
O1-C1-C2	119,6(4)	C8-C3-S1	120,1(3)
C2-C1-S1	113,2(3)	C8-C3-C4	121,2(4)
F1-C2-F2	107,9(4)	C5-C4-C3	119,0(4)
F1-C2-F3	108,1(4)	C4-C5-C6	120,9(4)
F1-C2-C1	110,9(4)	C5-C6-C7	119,7(4)
F2-C2-F3	107,4(4)	C8-C7-C6	120,0(4)
F2-C2-C1	112,6(4)	C7-C8-C3	119,3(4)

A4 3.1.6 Ángulos de torsión para el FTTA.

A B C D	Ángulo/°	A B C D	Ángulo/°
S1-C1-C2-F1	-143,1(3)	C1-S1-C3-C8	72,6(4)
S1-C1-C2-F2	-22,0(5)	C3-S1-C1-O1	3,4(4)
S1-C1-C2-F3	97,5(4)	C3-S1-C1-C2	-176,0(3)
S1-C3-C4-C5	-176,5(3)	C3-C4-C5-C6	-1,7(6)
S1-C3-C8-C7-	177,6(3)	C4-C3-C8-C7	0,7(6)
O1-C1-C2-F1	37,3(5)	C4-C5-C6-C7	1,8(7)
O1-C1-C2-F2	158,4(4)	C5-C6-C7-C8	-0,7(6)
O1-C1-C2-F3	-82,1(5)	C6-C7-C8-C3	-0,6(6)
C1-S1-C3-C4	-110,4(3)	C8-C3-C4-C5	0,4(6)

A4 3.1.6 *Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el FTTA.*

Átomo	x	y	z	U(eq)
H4	3583,27	9212,07	3171,98	32
H5	4089,26	9194,67	2039,51	33
H6	3127,32	5994,72	1326,67	32
H7	1497,96	2863,03	1736,02	32
H8	905,97	2930,78	2861,47	32

4 3.2.1 *Tabla de datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del PFFTFA.*

Fórmula empírica	C ₈ F ₈ OS
Peso fórmula	296,14
Temperatura	100,0(1)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 5,59343(9) \text{ \AA}$
	$b = 16,8308(3) \text{ \AA}$
	$c = 10,18927(16) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 93,3318(15)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	957,62(3) Å ³
Z	4
ρ_{calc}	2,054 g/cm ³
Coeficiente de absorción (μ)	0,446 mm ⁻¹
F(000)	576,0
Tamaño del cristal	0,629 × 0,26 × 0,243 mm ³
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$) Å
θ , Rango para la recolección de datos	4,678 a 73,424°
Índices limitantes	-9 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 28, -17 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	30116
Reflexiones independientes	4627 [$R_{\text{int}} = 0,0188$, $R_{\text{sigma}} = 0,0118$]
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	4141
Datos/restricciones/parámetros	4627/0/163
Bondad del ajuste en F^2	1,043
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0306$, $wR_2 = 0,0863$
Índice final R (todos los datos)	$R_1 = 0,0351$, $wR_2 = 0,0895$
Largest diff. peak/hole	0,57/-0,52 e.Å ⁻³

A4 3.2.2 Tabla de coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del FTTA. Ueq se define como $1/3$ del trazo orthogonal del tensor U_{ij} .

Átomo	x	y	z	U(eq)
S1	1222,5(4)	4604,4(2)	2295,1(2)	22,38(6)
F1	3793,4(13)	6645,5(4)	1836,9(7)	31,43(13)
F2	5150(2)	5812,0(5)	495,6(9)	64,6(3)
F3	1332(2)	5935,5(6)	677,0(10)	64,7(3)
F4	5655,8(11)	3601,0(4)	2366,5(6)	27,09(12)
F5	7107,1(10)	2529,7(3)	4219,8(6)	26,85(12)
F6	4491,6(12)	2283,1(3)	6331,4(6)	27,29(12)
F7	414,8(12)	3151,8(4)	6634,1(6)	30,48(13)
F8	-1036,2(9)	4218,3(3)	4807,1(6)	24,98(11)
O1	5290,2(13)	5289,7(4)	3207,8(7)	27,75(14)
C1	3618,1(16)	5290,4(5)	2418,5(8)	20,71(13)
C2	3459(2)	5931,2(6)	1328,9(9)	28,63(18)
C3	2267,1(13)	3939,6(4)	3530,5(7)	17,26(12)
C4	4346,8(14)	3496,0(5)	3407,5(8)	18,46(12)
C5	5099,6(14)	2945,7(4)	4348,7(8)	18,68(12)
C6	3770,0(15)	2823,3(5)	5438,2(8)	19,09(13)
C7	1706,1(15)	3259,6(5)	5586,3(8)	19,86(13)
C8	978,9(13)	3812,4(5)	4639,3(8)	18,04(12)

A4 3.2.3 Tabla de parámetros de desplazamiento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X del PFFTTA. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...]$.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S1	24,84(10)	21,49(9)	19,99(9)	2,47(6)	-5,68(7)	-4,30(7)
F1	44,2(3)	17,4(2)	32,7(3)	1,9(2)	1,9(2)	0,4(2)
F2	120,0(9)	37,4(4)	41,6(4)	9,2(3)	49,2(5)	14,9(5)
F3	84,9(7)	48,2(5)	55,3(5)	30,5(4)	-46,3(5)	-29,1(5)
F4	32,4(3)	25,2(2)	25,2(3)	0,82(19)	14,6(2)	0,4(2)
F5	21,7(2)	21,6(2)	37,5(3)	-1,7(2)	4,3(2)	4,27(18)
F6	35,9(3)	20,5(2)	25,0(2)	6,03(19)	-2,1(2)	0,1(2)
F7	37,5(3)	30,8(3)	24,7(3)	4,8(2)	15,4(2)	-0,5(2)
F8	18,6(2)	23,8(2)	33,1(3)	-0,7(2)	6,47(19)	1,90(18)
O1	28,0(3)	23,5(3)	30,9(3)	3,4(2)	-6,3(3)	-6,6(2)
C1	27,0(3)	16,9(3)	18,2(3)	0,4(2)	0,7(2)	-2,3(2)
C2	45,5(5)	20,0(3)	20,3(3)	2,6(3)	0,9(3)	-4,2(3)

C3	18,3(3)	16,5(3)	16,9(3)	-0,6(2)	0,6(2)	-2,6(2)
C4	20,0(3)	17,4(3)	18,5(3)	-1,5(2)	4,8(2)	-2,7(2)
C5	17,9(3)	15,4(3)	22,8(3)	-1,6(2)	1,7(2)	-1,2(2)
C6	22,7(3)	15,6(3)	18,7(3)	0,6(2)	-0,3(2)	-2,9(2)
C7	22,7(3)	19,0(3)	18,4(3)	-0,1(2)	5,1(2)	-3,3(2)
C8	16,5(3)	17,8(3)	20,0(3)	-1,4(2)	2,5(2)	-2,0(2)

A4 3.2.4 Tabla de longitudes de enlace (Å) para el PFFTTA.

A-B	Distancia/Å	A-B	Distancia/Å
S1 C1	1,7678(9)	F8 C8	1,3374(9)
S1 C3	1,7585(8)	O1 C1	1,1975(11)
F1 C2	1,3181(11)	C1 C2	1,5466(12)
F2 C2	1,3228(14)	C3 C4	1,3941(11)
F3 C2	1,3283(14)	C3 C8	1,3914(11)
F4 C4	1,3352(9)	C4 C5	1,3813(11)
F5 C5	1,3362(9)	C5 C6	1,3870(11)
F6 C6	1,3323(9)	C6 C7	1,3839(12)
F7 C7	1,3356(9)	C7 C8	1,3844(11)

A4 3.2.5 Ángulos de enlace para el FTTA.

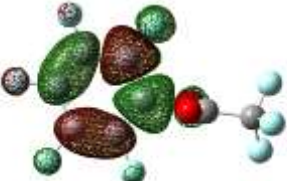





A B C	Ángulo/°	A B C	Ángulo/°
C3 S1 C1	98,38(4)	F4 C4 C5	118,77(7)
O1 C1 S1	127,32(7)	C5 C4 C3	121,27(7)
O1 C1 C2	119,53(8)	F5 C5 C4	120,47(7)
C2 C1 S1	113,12(6)	F5 C5 C6	119,58(7)
F1 C2 F2	107,45(9)	C4 C5 C6	119,95(7)
F1 C2 F3	107,09(9)	F6 C6 C5	119,53(7)
F1 C2 C1	110,68(7)	F6 C6 C7	120,60(7)
F2 C2 F3	109,45(10)	C7 C6 C5	119,87(7)
F2 C2 C1	109,98(9)	F7 C7 C6	120,56(7)
F3 C2 C1	112,05(8)	F7 C7 C8	119,85(7)
C4 C3 S1	121,38(6)	C6 C7 C8	119,59(7)
C8 C3 S1	120,86(6)	F8 C8 C3	120,35(7)
C8 C3 C4	117,69(7)	F8 C8 C7	118,02(7)
F4 C4 C3	119,96(7)	C7 C8 C3	121,62(7)


A4 3.2.6 Ángulos de torsión para el PFFTTA.

A B C D	Ángulo/°	A B C D	Ángulo/°
S1 C1 C2 F1	131,92(8)	O1 C1 C2 F3	-169,35(10)
S1 C1 C2 F2	-109,51(9)	C1 S1 C3 C4	-65,33(7)
S1 C1 C2 F3	12,46(11)	C1 S1 C3 C8	117,66(7)
S1 C3 C4 F4	3,43(10)	C3 S1 C1 O1	-4,99(10)
S1 C3 C4 C5	-176,77(6)	C3 S1 C1 C2	173,03(6)
S1 C3 C8 F8	-2,57(10)	C3 C4 C5 F5	-179,50(7)
S1 C3 C8 C7	176,42(6)	C3 C4 C5 C6	0,37(12)
F4 C4 C5 F5	0,30(11)	C4 C3 C8 F8	-179,70(7)
F4 C4 C5 C6	-179,83(7)	C4 C3 C8 C7	-0,70(11)
F5 C5 C6 F6	-1,09(11)	C4 C5 C6 F6	179,04(7)
F5 C5 C6 C7	179,15(7)	C4 C5 C6 C7	-0,73(12)
F6 C6 C7 F7	0,64(12)	C5 C6 C7 F7	-179,59(7)
F6 C6 C7 C8	-179,40(7)	C5 C6 C7 C8	0,37(12)
F7 C7 C8 F8	-0,67(11)	C6 C7 C8 F8	179,37(7)
F7 C7 C8 C3	-179,68(7)	C6 C7 C8 C3	0,36(12)
O1 C1 C2 F1	-49,89(13)	C8 C3 C4 F4	-179,46(7)
O1 C1 C2 F2	68,68(12)	C8 C3 C4 C5	0,34(11)



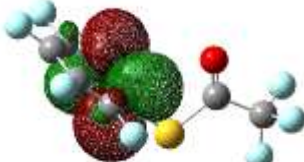



A4 4 Caracteres de los primeros orbitales moleculares desocupados de más baja energía y los orbitales moleculares ocupados de mayor energía para los compuestos PFFTFA, PFFTTA y FTTA calculados con el método B3LYP/6-311++G**. (BD*: antiligante, BD: ligante, LP: par libre).



A4 4.1 PFFTFA

Descripción/Ocupancia/Energía	OM	Simetría
BD*(2) C2-C3 0,44622 -0,06106 (47,50%) 0,6892* C 2 s(0,02%)p99,99(99,94%)d 2,68(0,05%) (52,50%) -0,7246* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 LUMO+2	$A'' = \pi^* (C-C)$
BD* (2) C1 - C6 0,43436 -0,06129 (51,11%) 0,7149* C 1 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (48,89%) -0,6992* C 6 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 LUMO+1	$A'' = \pi^* (C-C)$
BD*(2) C4 - C5 0,44134 -0,06357 (49,36%) 0,7026* C 4 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (50,64%) -0,7116* C 5 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 LUMO	$A'' = \pi^* (C-C)$
LP (2) O 9 1,82133 -0,33342 s(0,02%)p99,99(99,89%)d 5,74(0,09%)	 HOMO	$A' = n (O)$
BD (2) C 2 - C 3 1,70185 -0,34837 (52,50%) 0,7246* C 2 s(0,02%)p99,99(99,94%)d 2,68(0,05%) (47,50%) 0,6892* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 HOMO-1	$A'' = \pi (C-C)$
BD (2) C 1 - C 6 1,67773 -0,34858 (48,89%) 0,6992* C 1 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (51,11%) 0,7149* C 6 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 HOMO-2	$A'' = \pi (C-C)$
BD (2) C 4 - C 5 1,68318 -0,34980 (50,64%) 0,7116* C 4		$A'' = \pi (C-C)$






<p>s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (49,36%) 0,7026* C 5 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)</p>	 <p>HOMO-3</p>	
--	--	--

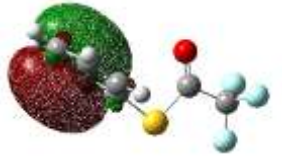


A4 4,2 PFFTFA

Descripción/Ocupancia/Energía	OM	Simetría
<p>BD*(2) C 3 - C 4 0,41658 -0,05715 (52,45%) 0,7242* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (47,55%) -0,6896* C 4 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)</p>	 <p>LUMO+3</p>	$A'' = \pi^* (C-C)$
<p>BD*(2) C 13 - O 14 0,21111 -0,06140 (65,56%) 0,8097* C 13 s(0,00%)p 1,00(99,64%)d 0,00(0,36%) (34,44%) -0,5869* O 14 s(0,00%)p 1,00(99,87%)d 0,00(0,13%)</p>	 <p>LUMO+2</p>	$A'' = \pi^* (C-O)$
<p>BD*(2) C 1 - C2 0,46063 -0,06195 (55,85%) 0,7473* C 1 s(0,00%)p 1,00(99,94%)d 0,00(0,06%) (44,15%) -0,6644* C 2 s(0,00%)p 1,00(99,97%)d 0,00(0,03%)</p>	 <p>LUMO+1</p>	$A'' = \pi^* (C-C)$
<p>BD*(2) C 5 - C 6 0,43693 -0,06206 (51,50%) 0,7176* C 5 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (48,50%) -0,6964* C 6 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)</p>	 <p>LUMO</p>	$A'' = \pi^* (C-C)$
<p>LP (2) S 12 1,75932 -0,29897 s(0,00%)p 1,00(99,91%)d 0,00(0,09%)</p>	 <p>HOMO</p>	$A'' = n''(O)$
<p>LP (2) O 14 1,80871 -0,33027 s(0,30%)p99,99(99,61%)d 0,28(0,08%)</p>	 <p>HOMO-1</p>	$n'(O) = A'$

BD (2) C 1 - C 2 1,70891 -0,34294 (44,15%) 0,6644* C 1 s(0,00%)p 1,00(99,94%)d 0,00(0,06%) (55,85%) 0,7473* C 2 s(0,00%)p 1,00(99,97%)d 0,00(0,03%)	 HOMO-2	$A'' = \pi (C-C)$
BD (2) C 3 - C 4 1,66876 -0,34537 (47,55%) 0,6896* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%) (52,45%) 0,7242* C 4 s(0,00%)p 1,00(99,93%)d 0,00(0,07%)	 HOMO-3	$A'' = \pi (C-C)$

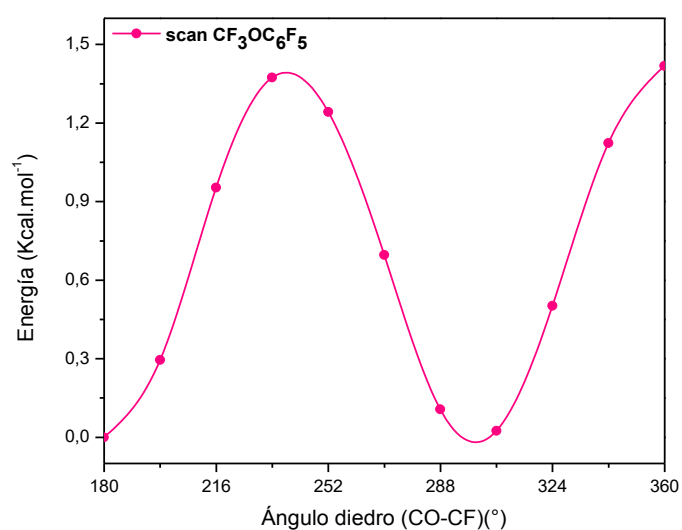
A4 4,3 FTTA

Descripción/Ocupancia/Energía	OM	Simetría
BD*(2) C 4 - C 5 0,31911 0,01100 (49,44%) 0,7031* C 4 s(0,00%)p 1,00(9,96%)d 0,00(0,04%) (50,56%) -0,7111* C 5 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,05%)	 LUMO + 3	$A'' = \pi^* (C-C)$
BD*(2) C 1 - C 6 0,31052 0,01069 (0,37933) BD*(2) C 2 - C 3 (45,23%) 0,6725* C 2 s(0,00%)p 1,00(99,98%)d 0,00(0,01%) (54,77%) -0,7401* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,05%)	 LUMO + 2	$A'' = \pi^* (C-C)$
BD*(2) C 2 - C 3 0,37933 -0,00194 (45,23%) 0,6725* C 2 s(0,00%)p 1,00(99,98%)d 0,00(0,01%) (54,77%) -0,7401* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,05%)	 LUMO + 1	$A'' = \pi^* (C-C)$
BD*(2) C 13 - O 14 0,22684 -0,03818 (65,57%) 0,8097* C 13 s(0,00%)p 1,00(99,63%)d 0,00(0,37%) (34,43%) -0,5868* O 14 s(0,01%)p 99,99(99,85%)d 11,63(0,14%)	 LUMO	$A'' = \pi^* (C=O)$
BD (2) C 4 - C 5 1,64636 -0,27089 (50,56%) 0,7111* C 4 s(0,00%)p 1,00(99,96%)d 0,00(0,04%) (49,44%) 0,7031* C 5 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,05%)	 HOMO	$A'' = \pi (C-C)$

BD (2) C 1 - C 6 1,64881 -0,27197 (49,21%) 0,7015* C 1 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,04%) (50,79%) 0,7127* C 6 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,04%)	 HOMO-1	$A'' = \pi (C-C)$
LP (2) S 12 1,75244 -0,27397 s(0,00%)p 1,00(99,91%)d 0,00(0,09%)	 HOMO-2	$A'' = \pi (S) = n (S)$
BD (2) C 2 - C 3 1,68243 -0,28431 (54,77%) 0,7401* C 2 s(0,00%)p 1,00(99,98%)d 0,00(0,01%) (45,23%) 0,6725* C 3 s(0,00%)p 1,00(99,95%)d 0,00(0,05%)	 HOMO-3	$A'' = \pi (C-C)$

A4 5. Cálculos químico-computacionales llevados a cabo para la especie $CF_3OC_6F_5$.

A4 5.1 Curva de energía potencial para el $CF_3OC_6F_5$ calculada con el método B3LYP/6-31+G* alrededor del ángulo (C-O-C-F).



A4 5.2 Frecuencias teóricas [B3LYP/6-311++g(d,p)] y experimentales obtenidas en matriz de Ar junto a su asignación propuesta para la molécula de $CF_3OC_6F_5$.

B3LYP/6-311++g(d,p)		Matriz de Ar	Asignación propuesta
ν_1	1608,5 (1,6)	1623,9 (w)	ν (CC)
ν_2	1602,6 (<1)	1608,5 (w)	ν (CC) + δ (CCC)
ν_3	1480,4 (64,6)	1582,2 (vs)	ν (CC)
ν_4	1478,6 (45,7)	1524,4 (m)	ν (CC) + ν (FC)
ν_5	1435,2 (2,5)	1436,6 (w)	ν (OC) + ν (FC)
ν_6	1276,9 (1)	-	δ (CCC) + ν (FC)
ν_7	1256,9 (<1)	-	ν (CC)
ν_8	1209,8 (89,4)	1283,4 (s)	ν_{asim} (CF ₃)
ν_9	1137,5 (100)	1209,5 (s)	[ν (O-CF ₃) + ν_{sim} (CF ₃)] en fase
ν_{10}	1130,8 (24,3)	1207,3 (s)	ν_{asim} (CF ₃)
ν_{11}	1124,2 (4,1)	1203,3 (vs)	ν (O-CF ₃)
ν_{12}	1110,2 (25,8)	1198,7 (m)	δ (CF ₃) + δ ring + ν ring (C-F)
ν_{13}	991,7 (28,1)	1008,4(m)	ν ring (CF) + δ ring + ν (O-C ₆ F ₅)
ν_{14}	973,1 (37,3)	998,7 (m)	ν ring (C-F)
ν_{15}	836,0 (3,8)	878,6 (w)	ν_{sim} (CF ₃) + δ ring CCC
ν_{16}	762,1 (<1)	776,4 (w)	δ (OCC) + δ (FCC)
ν_{17}	720,1 (<1)	761,2 (w)	δ (OCC) + ν (FC) + δ_{OUT} (OCCC)
ν_{18}	645,6 (<1)	715,5 (w)	τ (FCCC)
ν_{19}	643,9 (2,5)	641,5 (w)	δ (CCC) + δ (FCF)
ν_{20}	637,0 (<1)	620,7 (w)	τ (FCCC) + τ (CCCC)
ν_{21}	604,4 (<1)	610,5 (w)	δ (FCF) + τ (FCCC) + δ_{OUT} (FFC)
ν_{22}	587,4 (<1)	576,4 (w)	ν (FC) + δ (FCF) + δ_{OUT} (FOFC)
ν_{23}	561,5 (<1)	573,6 (w)	ν (FC) + δ (CCC)
ν_{24}	513,9 (<1)	525,9 (w)	δ (FCF)
ν_{25}	463,0 (<1)	-	δ (CCC) + δ (FCF)
ν_{26}	445,3 (<1)	-	δ (CCC) + δ (FCF) + δ (OCC)
ν_{27}	418,7 (<1)	-	δ (CCC) + δ (FCF)
ν_{28}	378,5 (<1)	-	τ (FCCC) + δ_{OUT} (OCCC)
ν_{29}	365,6 (<1)	-	τ (FCCC)
ν_{30}	345,9 (<1)	-	δ (CCC) + δ (FCF) + δ (FCC)
ν_{31}	296,7 (<1)	-	δ (FCC)
ν_{32}	280,9 (<1)	-	δ (FCC)
ν_{33}	267,0 (<1)	-	δ (FCC)
ν_{34}	258,6 (<1)	-	δ (FCC)
ν_{35}	225,6 (<1)	-	δ (COC) + δ_{OUT} (FCCC)
ν_{36}	217,6 (<1)	-	δ (OCC)
ν_{37}	176,5 (<1)	-	τ (CCCC)
ν_{38}	137,5 (<1)	-	δ (COC) + τ (CCCC)
ν_{39}	133,2 (<1)	-	τ (CCCC)
ν_{40}	62,0 (<1)	-	δ (COC) + τ (CCCC)
ν_{41}	54,3 (<1)	-	δ (COC) + τ (CCCC) + τ (COCC)
ν_{42}	24,4 (<1)	-	τ (COCC) + τ (FCOC)

Apéndice V

*Disulfuros de R-triclorometilo CCl_3SSR ,
($R = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)*

A5 1 Teoremas asociados a la espectroscopía fotoelectrónica¹.

Descripción del Principio de Franck-Condon y del Teorema de Koopmans. Descripción del método de las Funciones de Green utilizado en la interpretación de los espectros fotoelectrónicos.

A5 1.1 Principio de Franck-Condon

El principio de Franck-Condon establece que la intensidad de una banda vibracional en una transición electrónica permitida es proporcional al cuadrado de las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final, $|\langle \Psi_v''(R) | \Psi_v'(R) \rangle|^2$, donde Ψ_v' y Ψ_v'' son respectivamente, las funciones vibracionales de los estados fundamental y excitado. El término $\langle \Psi_v''(R) | \Psi_v'(R) \rangle$ correspondiente a las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final, se denomina factor de Franck-Condon (FC). El principio implica la aproximación de Condon, la cual establece que las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo corta comparada con el movimiento nuclear. Así, una transición electrónica ocurrirá sin que se produzcan cambios en la estructura nuclear de la entidad molecular, esto es, en las posiciones de los núcleos. El estado resultante de la transición se denomina “estado de Franck-Condon” y a la transición involucrada se la llama transición vertical. El movimiento de los electrones en una transición es tan rápido que los núcleos no relajan a una nueva posición de equilibrio. De esta manera, la transición se puede representar en un diagrama de energía mediante una flecha vertical que se origina en el mínimo del estado electrónico fundamental hasta llegar a la superficie del estado electrónico excitado (que puede ser el de un catión o de una molécula neutra, dependiendo del fenómeno estudiado). Para el caso de ionización directa, medida a partir de los espectros fotoelectrónicos, según el Principio de Franck-Condon los valores máximos de las bandas corresponden a las transiciones para las cuales las geometrías de la molécula neutra en su estado electrónico fundamental y del catión formado en el proceso de ionización son iguales. El valor de energía derivado corresponde a la llamada “Energía de ionización vertical”. Debe notarse que la geometría del estado catiónico alcanzado no necesariamente corresponde a la estructura del mínimo de la superficie de energía potencial del catión. El valor correspondiente a la transición electrónica conducente a estados correspondientes a los mínimos de las curvas de energía potencial de ambas formas se denomina “Energía de ionización adiabática”, y es el utilizado para calcular propiedades termodinámicas, como las

¹ “Teoremas asociados a la espectroscopía fotoelectrónica” pertenece a la Tesis Doctoral de Mauricio F. Erben, Universidad Nacional de La Plata, 2005.

entalpías de formación de especies iónicas. Se acepta que la técnica de espectroscopia fotoelectrónica convencional aplicada para compuestos conteniendo azufre no es capaz de brindar información acerca de la energía de ionización adiabática de dichos compuestos, debido a los bajos valores de factores de Franck-Condon de las especies.

A5 1.2 El Teorema de Koopmans

La ionización de una especie está explícitamente definida en términos de una transición entre el estado fundamental de una molécula y un estado iónico. No obstante, la información obtenida a partir de la espectroscopia fotoelectrónica se discute típicamente en términos de la estructura electrónica y de las propiedades de enlace de la molécula en su estado neutro (fundamental). Se habla de la ionización de electrones provenientes de “orbitales moleculares de enlace”, “pares libres” o “carozos atómicos”, entre otros. Esta descripción refleja la relación existente entre la energía de ionización de un electrón y el modelo de orbitales moleculares de la estructura electrónica. El “puente” entre la información empírica obtenida de un espectro fotoelectrónico y su interpretación en términos de energías orbitales está La “Energía de Ionización, EI” es a veces denominada “Potencial de ionización, PI”. Esta última denominación obedece a razones históricas, que guardan relación con las técnicas experimentales utilizadas. Actualmente se continúa utilizando ambas expresiones debido a que la magnitud del PI expresado en voltios (V), es igual la magnitud de la EI en unidades de electrón-voltio (eV) dado por el llamado Teorema de Koopmans. Este teorema establece que el autovalor (ϵ) con signo negativo de un orbital ocupado que es solución de un cálculo autoconsistente de Hartree-Fock, (SCF Self Consistent Field) es igual a la energía de ionización vertical del estado iónico formado por la remoción de un electrón desde dicho orbital, con la condición que la distribución de los restantes electrones no sufre cambios durante el proceso de ionización. En otras palabras, la de ionización de un electrón $n(PI_n)$ es igual a la energía del orbital molecular enésimo ϵ_n con signo contrario. Este teorema correspondió a una de las aproximaciones más famosas que surgieron en los albores de la teoría de los orbitales moleculares. Luego, con el advenimiento de las técnicas computacionales aplicadas a la química, la aproximación fue utilizada ampliamente para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos de medidas de Espectros Fotoelectrónicos. El Teorema de Koopmans provee una descripción cruda del proceso de fotoionización, correspondiendo a una aproximación que se denomina “de una partícula”, esto es, el teorema supone que el proceso de ionización es instantáneo y no existe ningún tipo de correlación entre los electrones. Otra suposición tácita que

está implícita en el teorema es que la diferencia de los efectos de relajación de orbitales y núcleos entre la molécula en su estado fundamental y el catión-radical producido en el proceso de ionización se cancelan mutuamente.

A5 1.3 *El método de las Funciones de Green para los Orbitales de Valencia Externos (OVGF)*

La descripción del fenómeno de ionización electrónica en el marco del Teorema de Koopmans tiene la ventaja de ser cualitativamente satisfactoria. No obstante, aproximar los valores de energía de ionización con aquellos calculados para las energías orbitales de la molécula en su estado electrónico fundamental resulta insatisfactoria desde un punto de vista cuantitativo. Recientes estudios llevados a cabo utilizando métodos químico cuánticos de una elevada sofisticación, demostraron que el Teorema de Koopmans resulta ser una aproximación inexacta para el cálculo de la energía de ionización. Una forma de obtener mejores estimaciones teóricas para los valores de energías de ionización consiste en la utilización de las llamadas “Funciones de Green”. Este formalismo va más allá del método SCF y permite la evaluación del espectro fotoelectrónico (energías de ionización e intensidades) con exactitud. Esta aproximación de cálculo está incluida en el paquete de programas desarrollado por Gaussian Inc., mediante el método denominado “Outer Valence Green’s Function” (OVGF). El desarrollo teórico del método de las funciones de Green escapa a los objetivos de este trabajo de tesis, sin embargo, pueden encontrarse en la literatura revisiones claras del mismo.

A5 2 *Síntesis de disulfuros de R-triclorometilo*

Disulfuro de etil triclorometilo: Se colocan 8 mmoles de etanotiol y 8 mmoles de CCl_3SCl en ampollas con llave Young conectadas a una línea de vacío. Se condensó el CCl_3SCl sobre el tiol con un baño frío de nitrógeno líquido. Al remover el baño frío se observó la aparición de burbujas y la decoloración de la solución. Se destiló a presión reducida, observándose la sustancia líquida incolora en un baño a $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Disulfuro de trifluoroetil triclorometilo: Se procedió de la misma forma que para la obtención del etil triclorometilo, aunque el tiempo de reacción fue mayor (48hs). Se obtuvo un líquido incoloro que fue obtenido en la trampa a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ luego de la destilación trampa a trampa.

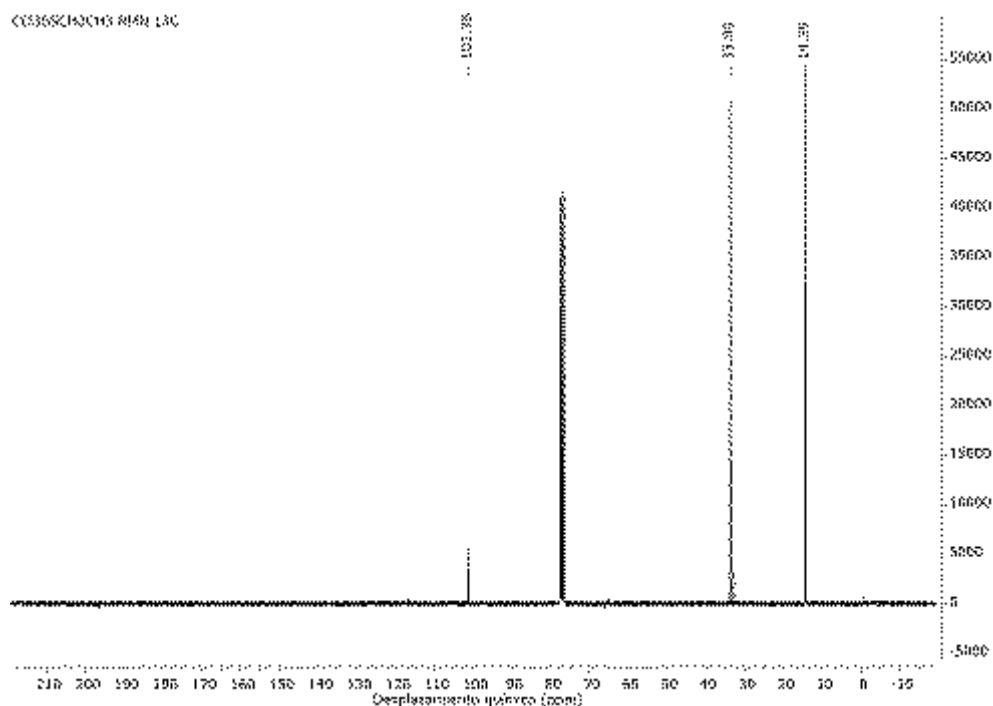
Disulfuro de terbutil triclорометilo: Para la obtención se condensaron 12 mmoles de CCl_3SCI sobre 12 mmoles de terbutiltiol y se dejó reaccionar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se destiló y se obtuvo un líquido incoloro.

Disulfuro de fenil triclорометilo: Se colocaron 12 mmoles de tiofenol y 12 mmoles de CCl_3SCI en un baño frío a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se completó luego de 72 hs, observándose burbujas y decoloración de la solución y se destiló a presión reducida para remover el cloruro de hidrógeno colectándose en un baño a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. La sustancia resultó ser incolora y líquida a temperatura ambiente.

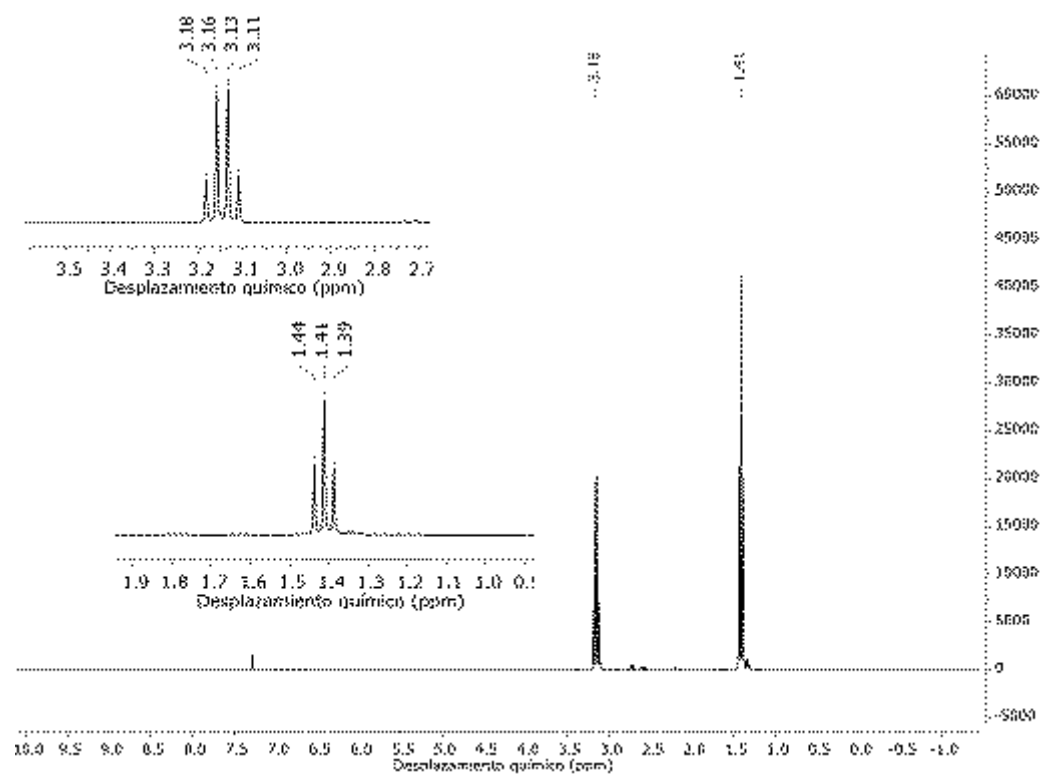
Disulfuro de acetil triclорометilo: Se colocaron 24 mmoles de ácido tioacético (Alfa Aesar) en un balón Schlenk de 100 ml a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Se adicionaron lentamente 24 mmoles de CCl_3SCI (Acros 95%) cuyo aspecto es amarillo intenso y se deja alcanzar lentamente la temperatura ambiente. La reacción fue instantánea observándose la decoloración de la solución. La reacción fue destilada a presión reducida recolectándose la muestra en el baño de $-40\text{ }^\circ\text{C}$. La sustancia es líquida a temperatura ambiente presentando una leve coloración amarillenta.

A5 3 Espectros de resonancia magnética nuclear.

A5 3.1 Disulfuro de etil triclорометilo: a) RMN ^1H y b) RMN ^{13}C .

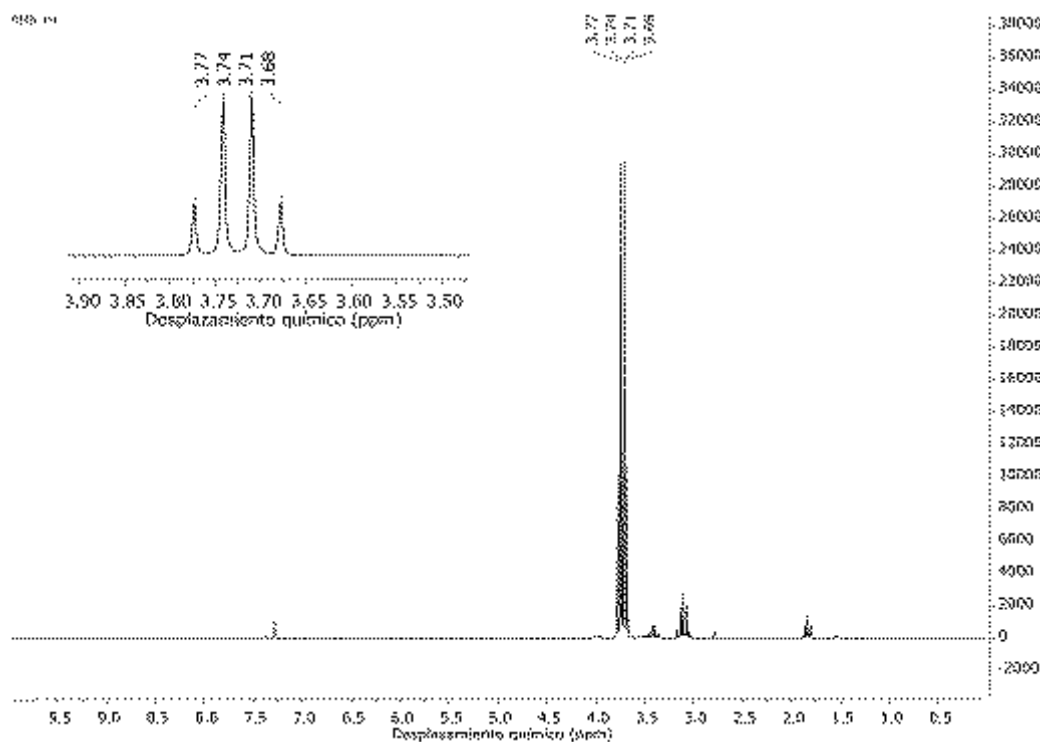


(a)

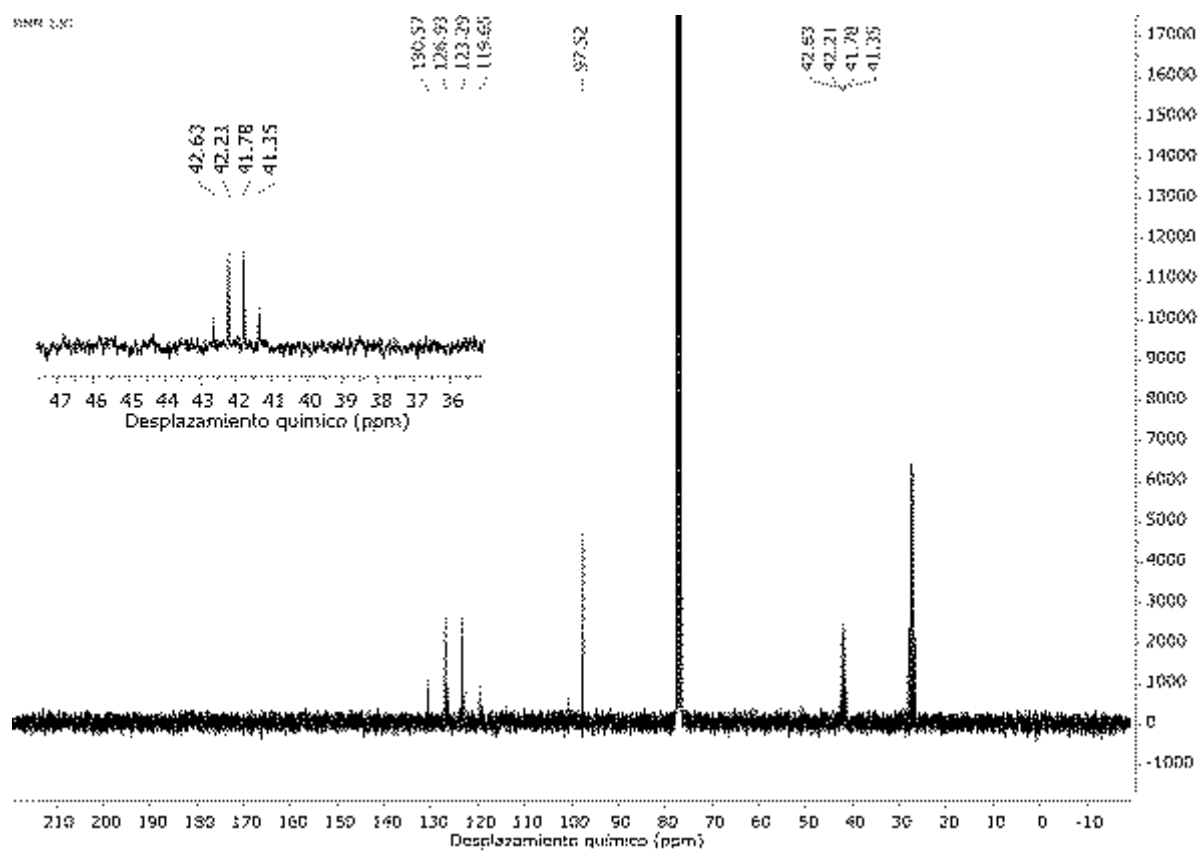


(b)

A5 3.2 Disulfuro de trifluoroetil triclorometilo: a) RMN ^1H , b) RMN ^{13}C y c) RMN ^{19}F .

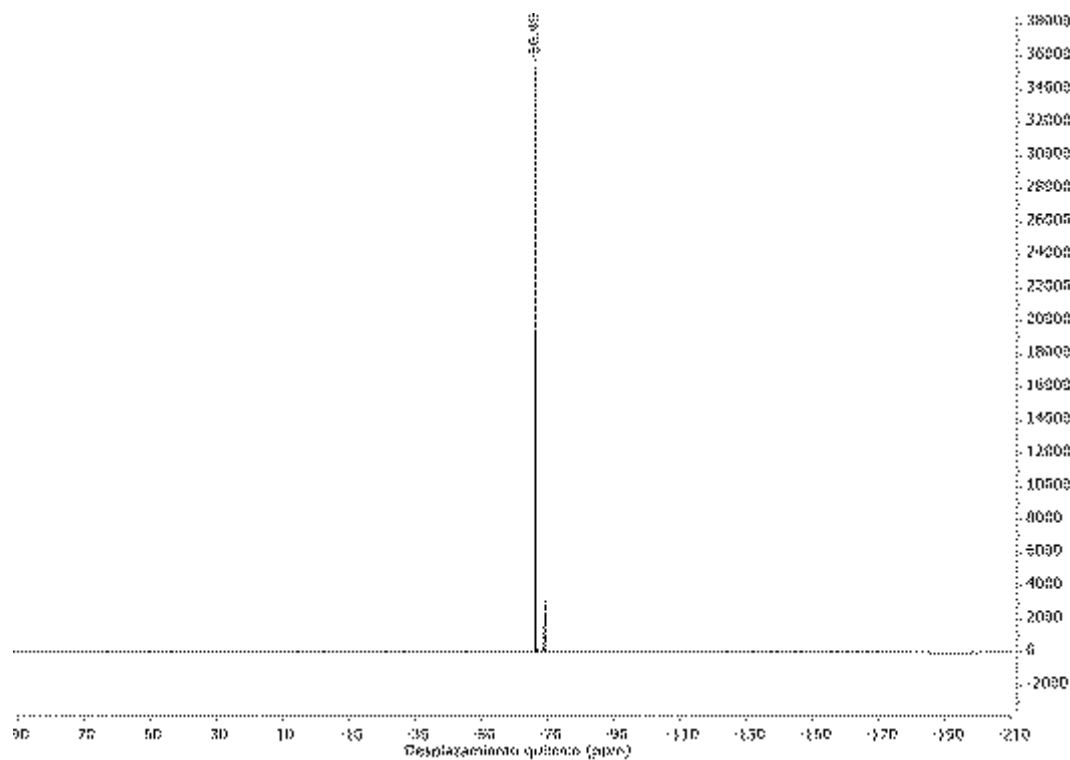


(a)



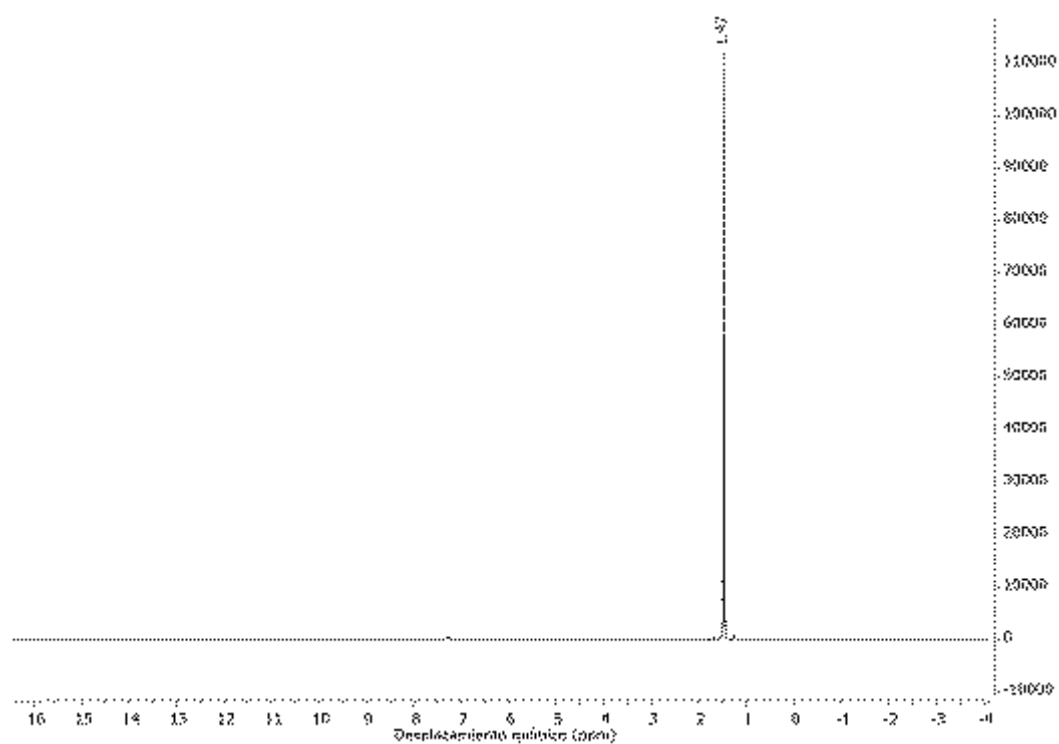
^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform- d) δ 125.11 (q, J = 274.8 Hz), 41.99 (q, J = 32.2 Hz).

(b)

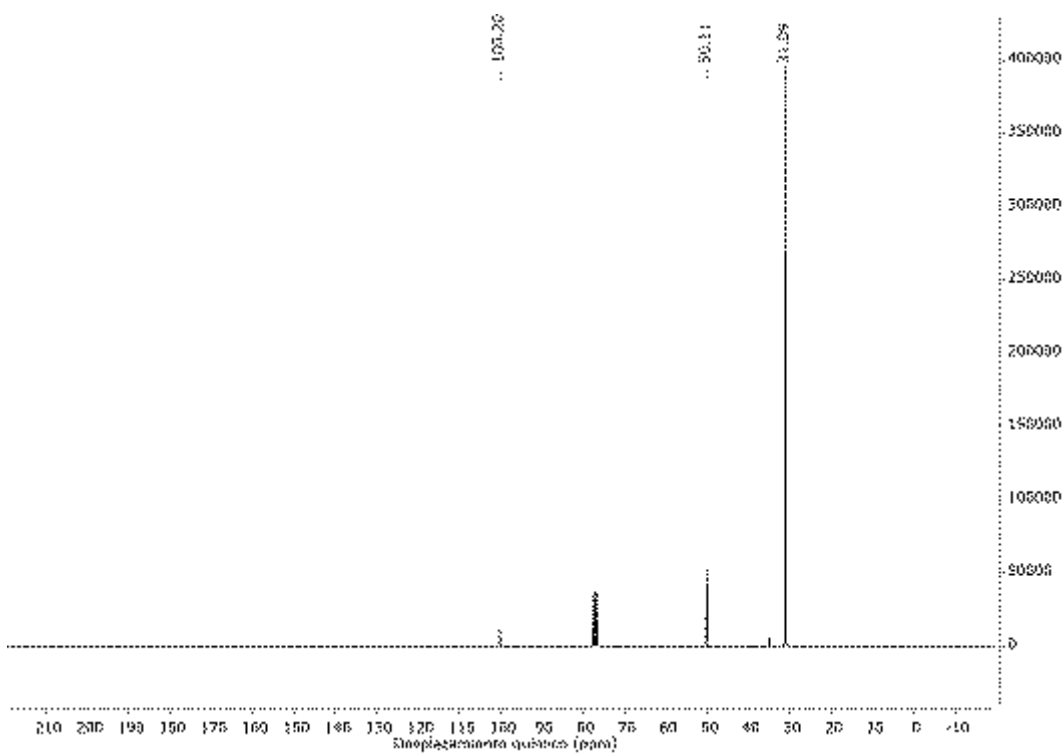


(c)

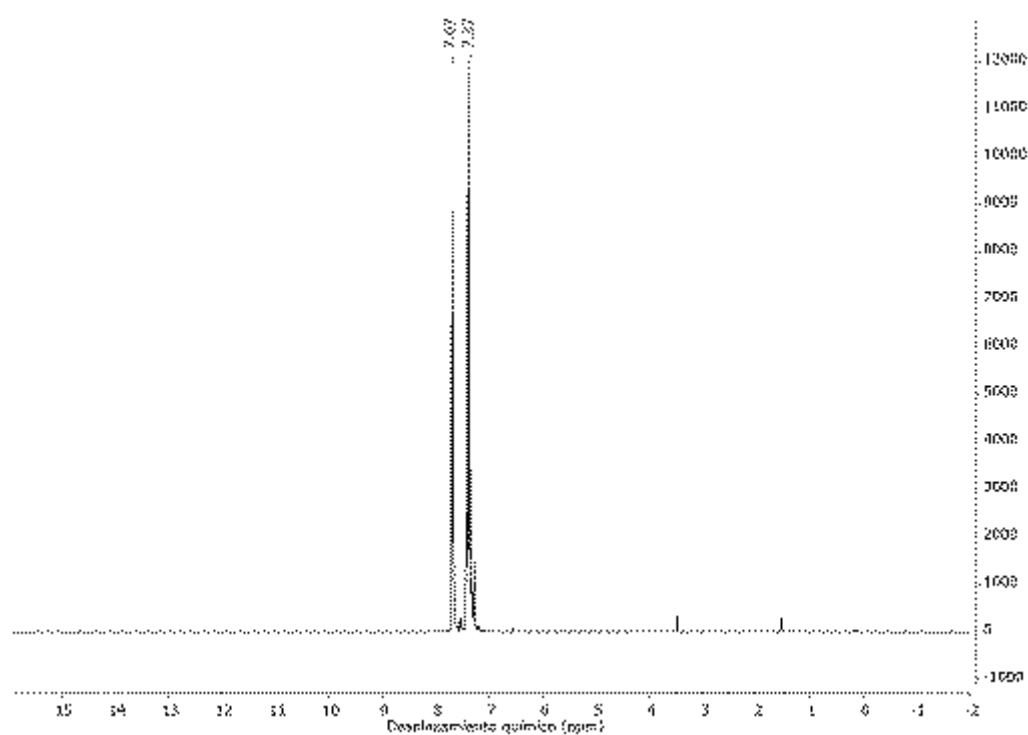
A5 3.3 Disulfuro de terbutil triclorometilo: a) RMN ^1H y b) RMN ^{13}C .



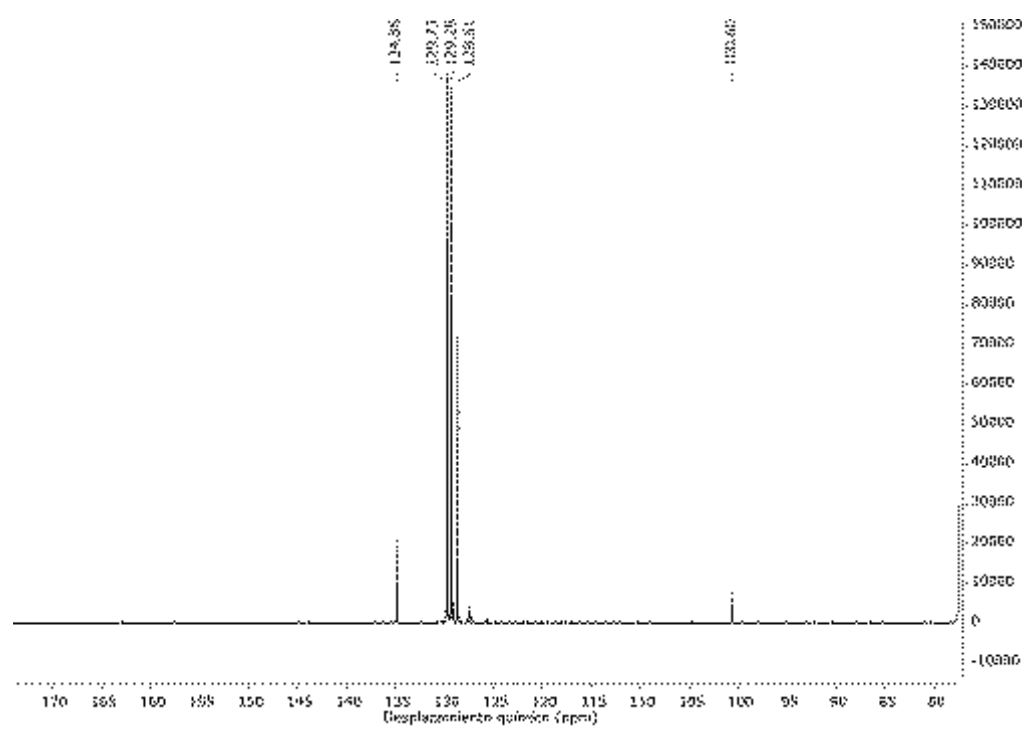
(a)



(b)

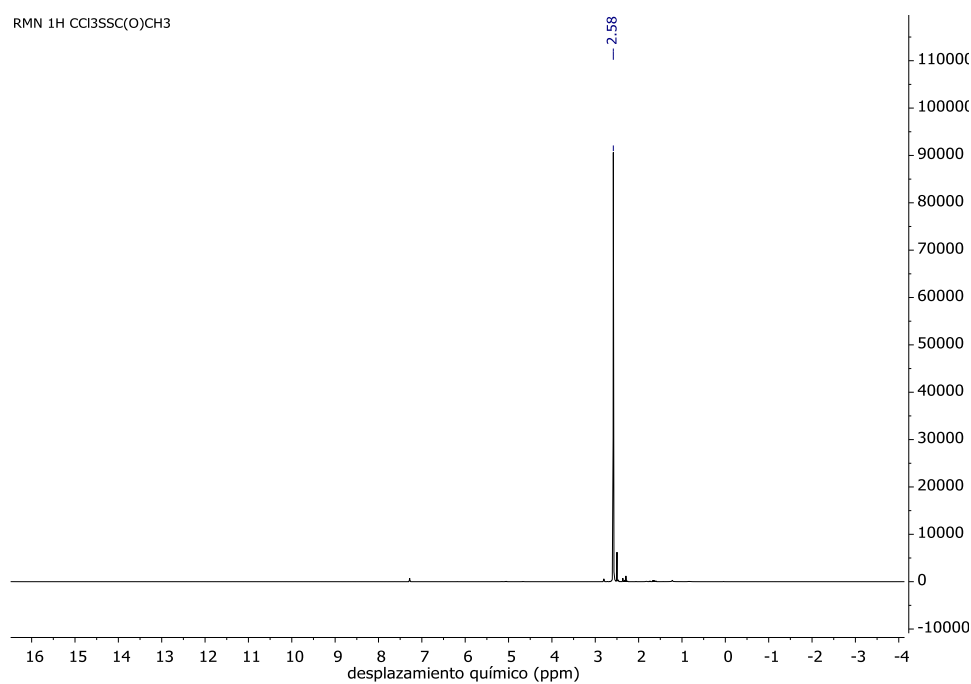
A5 3.4 Disulfuro de fenil triclorometilo: a) RMN ^1H y b) RMN ^{13}C .

(a)

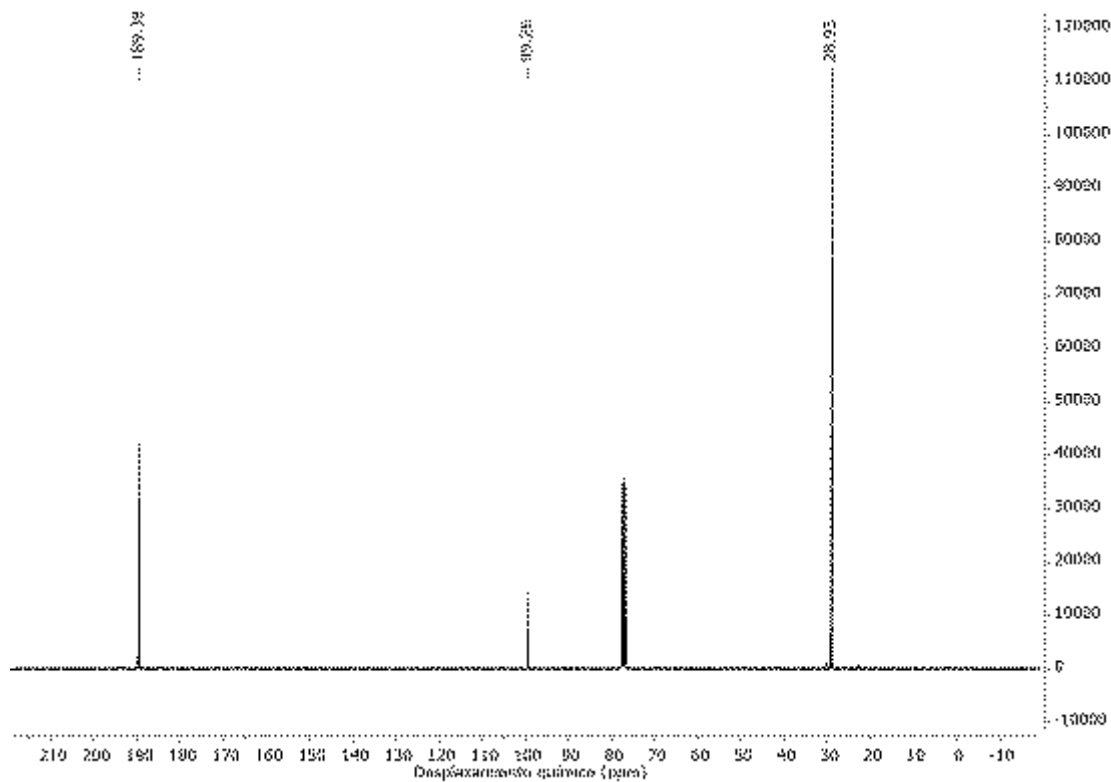


(b)

A5 3.5 Disulfuro de acetil triclorometilo: a) RMN ^1H y b) RMN ^{13}C .



(a)



(b)

A5 4 Información cristalográfica del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$.

A5 4.1 Tabla de coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$. U_{eq} se define como $1/3$ del trazo ortogonal del tensor U_{ij} .

Átomo	x	y	z	U(eq)
Cl1	9125,5(15)	1936,1(10)	5577,4(8)	27,77(18)
Cl2	4923,2(13)	3232,8(10)	6885,5(8)	25,08(18)
Cl3	9363,2(16)	1325,2(9)	8459,7(7)	28,41(19)
S1	8873,4(12)	4654,5(8)	6632,8(6)	16,45(16)
S2	8474,3(12)	5388,9(8)	8343,7(6)	16,88(16)
C1	8027(5)	2793(3)	6934(3)	15,3(4)
C2	5800(5)	7327(3)	8036(3)	16,2(5)
C3	6045(5)	8000(3)	9308(3)	20,5(5)
C4	5851(5)	8636(3)	6695(3)	18,8(5)
C5	3433(5)	6923(3)	8033(3)	18,2(5)

A5 4.2 Tabla de parámetros de desplazamiento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+2hka*b*U_{12}+...]$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl1	32,9(4)	29,7(3)	25,3(3)	-15,1(3)	7,4(3)	-11,2(3)
Cl2	20,7(3)	27,0(3)	32,2(4)	-12,4(3)	2,9(3)	-11,0(3)
Cl3	34,7(4)	22,6(3)	22,1(3)	0,1(2)	-4,5(3)	-6,9(3)
S1	17,7(3)	18,2(3)	15,3(3)	-5,7(2)	4,8(3)	-7,5(3)
S2	15,7(3)	18,6(3)	15,4(3)	-6,1(2)	-3,9(3)	-3,6(3)
C1	15,8(10)	14,9(10)	13,7(10)	-3,1(8)	0,1(9)	-3,7(8)
C2	18,8(11)	14,7(10)	15,2(11)	-5,7(9)	1,0(9)	-4,7(9)
C3	20,2(13)	19,5(11)	20,8(12)	-8,2(9)	-2,7(11)	-3,5(11)
C4	24,5(13)	14,2(10)	17,7(11)	-4,0(9)	8,9(11)	-7,1(10)
C5	18,9(12)	12,9(10)	19,1(12)	-10,5(9)	-3,4(10)	3,4(9)

A5 4.3 *Tabla de longitudes de enlace (Å) para la estructura del $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$.*

A-B	Distancia/Å	A-B	Distancia /Å
Cl1-C1	1,778(3)	S2-C2	1,861(3)
Cl2-C1	1,775(3)	C2-C3	1,599(4)
Cl3-C1	1,760(3)	C2-C4	1,578(4)
S1-S2	2,0186(8)	C2-C5	1,584(4)
S1-C1	1,834(3)		1,861(3)

A5 4.4 *Ángulos de enlace para el $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$.*

A B C	Ángulo/°	A B C	Ángulo/°
C1-S1-S2	106,24(9)	Cl3- C1- S1	112,40(15)
C2-S2-S1	107,35(9)	C3-C2-S2	101,98(17)
Cl1-c1-s1	103,04(14)	C4-C2-S2	111,38(18)
Cl2-C1-Cl1	108,63(15)	C4-C2-C3	111,0(2)
Cl2-C1-S1	114,22(14)	C4-C2-C5	110,8(2)
Cl3- C1- Cl1	109,75(14)	C5-C2-S2	111,65(16)
Cl3-C1-Cl2	108,59(15)	C5-C2-C3	109,7(2)

A5 4.5 *Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$).*

Átomo	x	y	z	U(eq)
H3A	5932,49	7191,48	10123,74	31
H3B	4770,8	9079,21	9223,96	31
H3C	7581,74	8143,92	9354,69	31
H4A	7378,02	8801,24	6687,46	28
H4B	4569,96	9705,29	6634,84	28
H4C	5635,49	8215,18	5930,68	28
H5A	3308,1	6487,18	7263,33	27
H5B	2069,25	7949,53	7971,59	27
H5C	3458,43	6084,36	8861,41	27

A5 5 Tablas de energías de ionización calculadas y experimentales para la serie CCl_3SSR .**Tabla A5 5.1** Energías de ionización (EI) calculadas y experimentales (eV) y asignación de los orbitales moleculares para el $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ (geometrías optimizadas B3LYP/6-311++G**).

EI (OVGF/6-311++G**) <i>syn</i>	EI (OVGF/6-311++G**) <i>anti</i>	EI (eV)	OM / Catácter principal (NBO)
9,51 (0,899)	9,40 (0899)	9,60	56/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{CCl}_3)$
9,99 (0,897)	9,85 (0,896)	10,20	55/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{C}=\text{O})$
10,75 (0,892)	10,96 (0,892)	10,98	54 / $\text{lp}\sigma\text{O}(\text{C}=\text{O})$
11,16 (0,902)	11,30 (0,902)		53-48/ $\text{lp}'\text{s Cl}(\text{CCl}_3)$
11,38 (0,901)	11,47 (0,899)		
11,61 (0,901)	11,71 (0,900)	11,65	
11,75 (0,900)	11,87 (0,901)		
12,11 (0,899)	12,10 (0,899)		
12,49 (0,896)	12,67 (0,897)	12,64	
12,91 (0,887)	12,83 (0,896)		47 / $\pi(\text{C}=\text{O})$
13,15 (0,883)	13,83 (0,881)	13,67	46-44 / $\sigma'\text{s}(\text{CH}_3)$
14,11 (0,901)	14,22 (0,897)		
15,09 (0,886)	15,39 (0885)		
15,62 (0,891)	15,86 (0,887)		43 / $\sigma(\text{S}-\text{S})$
15,65 (0,885)	15,91 (0,886)		42 / $\sigma(\text{S}-\text{C}=\text{O})$
15,79 (0,885)	15,97 (0,885)		41 / $\sigma(\text{S}-\text{CCl}_3)$
15,71 (0,876)	16,12 (0,883)		40 / $\sigma(\text{C}-\text{C}=\text{O})$
16,44 (0,880)	16,69 (0,871)		39 / $\text{lp } \sigma\text{S}(\text{C}=\text{O})$
18,40 (0,857)	18,49 (0,860)		38 $\text{lp } \sigma\text{S}(\text{CCl}_3)$

Tabla A5 5.2 Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas por el método de los funcionales de Green (OVGF/6-311++G**) (eV), conjuntamente con la asignación propuestas para *gauche* y *gauche2* $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$ (geometría optimizada con el nivel B3LYP/6-311++G**).

Ev (OVGF/6-311++G**)	Ev (OVGF/6-311++G**)	EI exp(eV)	OM/Carácter principal NBO
Gauche	Gauche2		
9,24 (0,899)	9,21 (0,900)	9,58	53/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{Et})$
9,41 (0,900)	9,41 (0,900)	10,10	52/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{CCl}_3)$
11,05 (0,902)	11,06 (0,902)	11,00	51-46/ $\text{lp}'\text{s Cl}$
11,22 (0,898)	11,23 (0,898)	11,27	
11,30 (0,901)	11,33 (0,901)	11,68	
11,55 (0,902)	11,55 (0,902)		
11,68 (0,901)	11,71 (0,900)		
12,26 (0,900)	12,27 (0,900)	12,30	
12,47 (0,898)	12,47 (0,897)		45-43 / $\sigma'\text{s CH}_3(\text{Et})$
12,73 (0,898)	12,79 (0,897)	12,80	
13,48 (0,904)	13,37 (0,908)	13,10	
13,74 (0,894)	13,86 (0,896)	13,10	42, 41 / $\sigma'\text{s CH}_2(\text{Et})$
15,14 (0,894)	14,76 (0,893)	14,78	
15,22 (0,881)	15,46 (0,889)	15,47	40 / $\sigma(\text{S}-\text{S})$
15,61 (0,889)	15,64 (0,886)		39 / $\sigma(\text{S}-\text{CEt})$
15,68 (0,886)	15,96 (0,888)		38 / $\sigma\text{C}-\text{C}(\text{Et})$
16,21 (0,888)	16,19 (0,888)	16,3	37 $\sigma(\text{S}-\text{CCl}_3)$

Tabla A5 5.3 Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas por el método de los funcionales de Green (OVGF/6-311++G**) (eV), conjuntamente con la asignación propuestas para el $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.

Ev (OVGF/6-31++G**)	Ev (OVGF/6-31++G**)	IP exp (eV)	OM / Carácter principal (NBO)
Gauche	Gauche2		
9,79 (0,901)	9,80 (0,901)	9,80	65/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{Et})$
9,92 (0,901)	9,88 (0,901)	9,99	64/ $\text{lp}\pi\text{S}(\text{CCl}_3)$
11,35 (0,903)	11,30 (0,903)	11,32	63-58/ $\text{lp}'\text{s Cl} (\text{CCl}_3)$
11,58 (0,901)	11,52 (0,901)	11,50	
11,72 (0,902)	11,71 (0,902)	11,98	
11,87 (0,903)	11,84 (0,902)		
12,12 (0,901)	12,11 (0,901)		
12,64 (0,899)	12,59 (0,899)		
12,86 (0,897)	12,82 (0,897)		
13,85 (0,891)	13,83 (0,891)	13,90	57-52/ $\text{lp}'\text{s F} (\text{CF}_3)$
14,57 (0,901)	14,46 (0,901)	14,36	
15,42 (0,893)	15,58 (0,898)	15,32	
15,74 (0,888)	15,67 (0,885)		
15,97 (0,887)	15,93 (0,887)		
15,97 (0,917)	15,98 (0,916)		51-50 / $\sigma'\text{s CH}_2$
16,09 (0,891)	16,07 (0,890)		
16,58 (0,915)	16,63 (0,913)		49 / $\sigma(\text{S-S})$
16,78 (0,912)	16,77 (0,912)		48 / $\sigma(\text{S-CEt})$
17,62 (0,915)	17,64 (0,914)		47 / $\sigma(\text{S-CCl}_3)$
17,69 (0,914)	17,70 (0,914)		46 / $\text{lp } \sigma\text{S}(\text{Et})$

Tabla A5 5.4 Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas por el método de los funcionales de Green (OVGF/6-311++G**) (eV), conjuntamente con la asignación propuestas para el $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$ para la conformación gauche.

Ev (OVGF/6-31++G**)	Eexp (eV)	MO / Main character (NBO)
8,72 (0,898)	8,86	61 / $\text{lp}\pi\text{S}(\text{tert-but})$
9,46 (0,897)	9,45	60 / $\text{lp}\pi\text{S}(\text{CCl}_3)$
10,95 (0,895)	10,95	59-54/ $\text{lp}'\text{s Cl} (\text{CCl}_3)$
10,96 (0,900)		
11,13 (0,899)		
11,40 (0,900)		
11,58 (0,898)		
11,79 (0,901)	11,73	
12,26 (0,903)		53-45 / $\sigma'\text{s}(\text{CH}_3)$
12,30 (0,902)		
12,37 (0,897)	12,46	
12,64 (0,895)		
13,47 (0,909)	13,80	
14,02 (0,906)		
14,22 (0,905)	14,31	
14,93 (0,887)		
15,48 (0,897)		
15,50 (0,880)		44 / $\sigma(\text{S-Ctert-but})$
15,61 (0,885)		43 / $\sigma(\text{S-S})$
16,11 (0,888)		42- $\sigma(\text{C-C})$

18,05 (0,859)		
---------------	--	--

Tabla A5 5.5 Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas por el método de los funcionales de Green (OVGF/6-311++G**) (eV), conjuntamente con la asignación propuestas para el $\text{CCl}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ para la conformación gauche.

Ev (OVGF/6-31+G*)	EI (eV)	OM / Carácter principal (NBO)
8,74 (0,891)	9,04	65-63 / $\pi(\text{C}=\text{C})$ Ph
9,32 (0,891)		
9,37 (0,892)	9,51	
9,65 (0,891)	9,84	62 / lp $\pi(\text{S}-\text{Ph})$
11,00 (0,900)		61 / lp $\pi(\text{S}-\text{CCl}_3)$
11,17 (0,896)		60-55 lp's Cl(CCl_3)
11,33 (0,897)		
11,51 (0,896)		
11,78 (0,886)	11,71	
12,11 (0,895)		
12,37 (0,882)		
12,37 (0,896)		σ 's C-H
12,49 (0,889)	12,66	
13,09 (0,833)		
13,95 (0,878)	14,05	
14,64 (0,881)		
15,05 (0,877)		
15,38 (0,867)		
15,57 (0,883)		
15,60 (0,882)		
15,88 (0,869)		

A5 6 Espectros vibracionales (FTIR y RAMAN). Tablas de asignaciones propuestas mediante cálculos teóricos realizados con el modelo B3LYP/6-311++G**.

A5 6.1 Espectros FTIR (inferior) y Raman (superior) para la molécula de $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$.

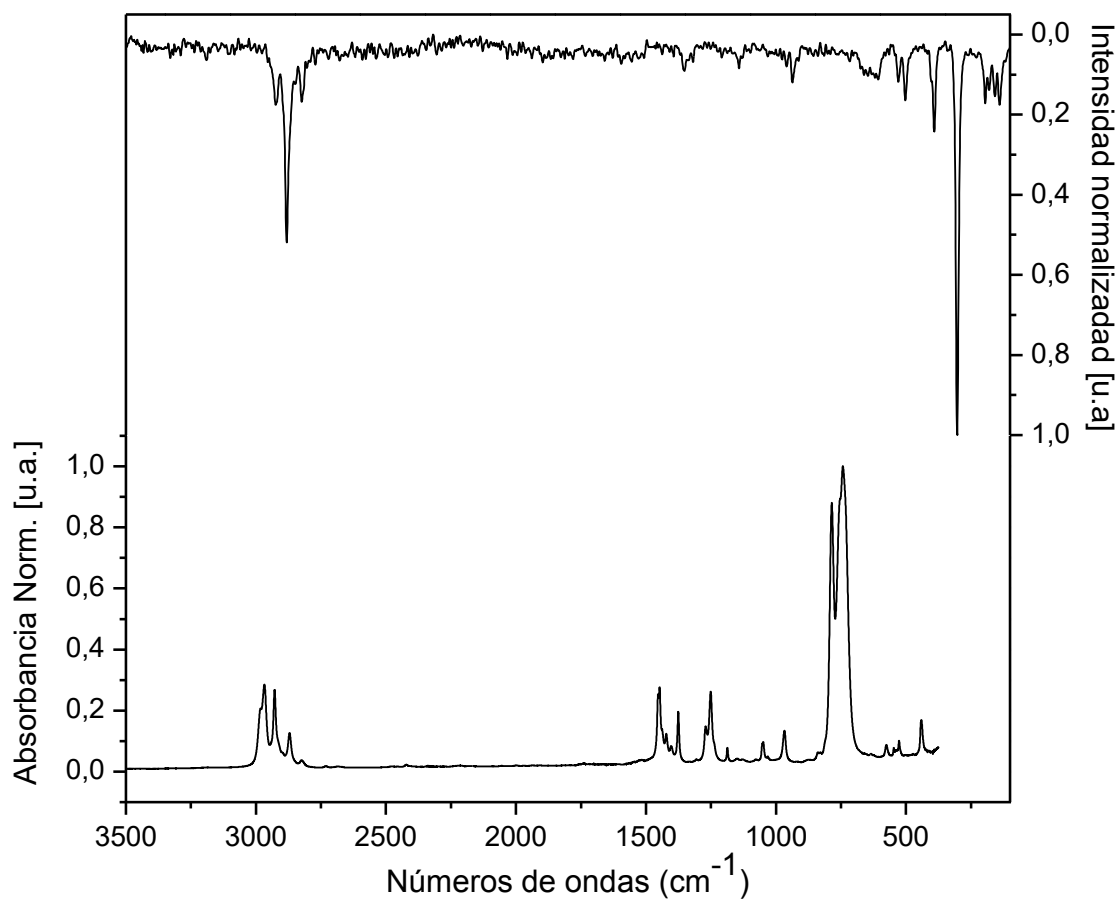
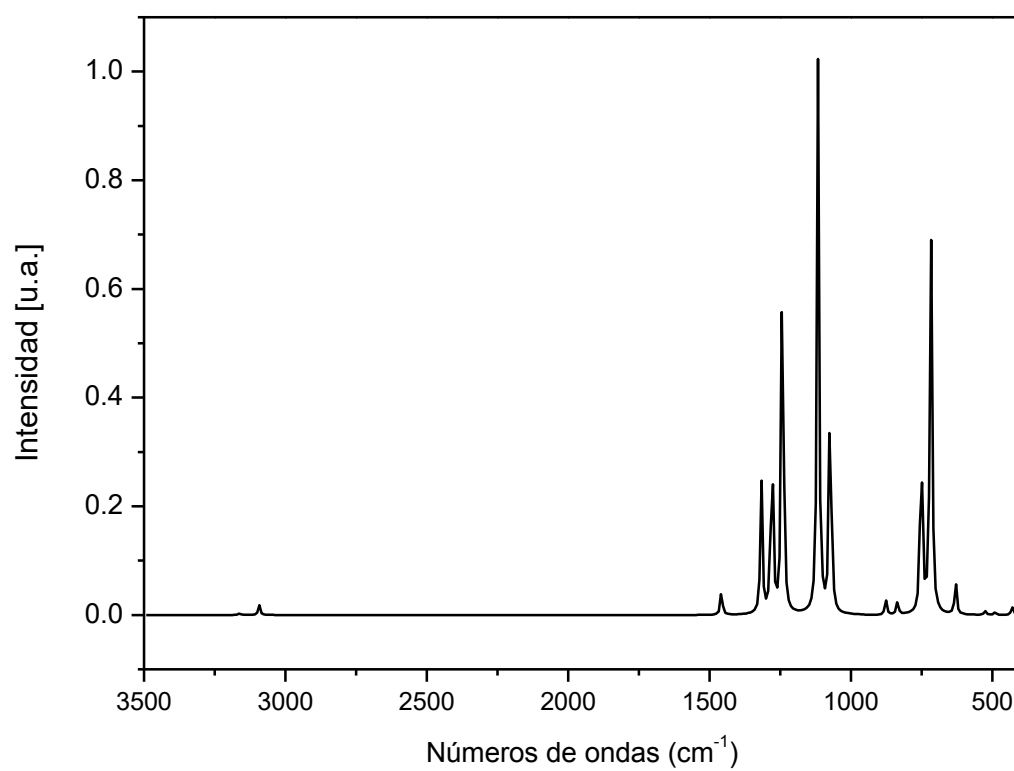


Tabla A5 6.1.1 Frecuencias experimentales (FTIR y Raman) y calculadas (B3LYP/6-311++G**) para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_3$.

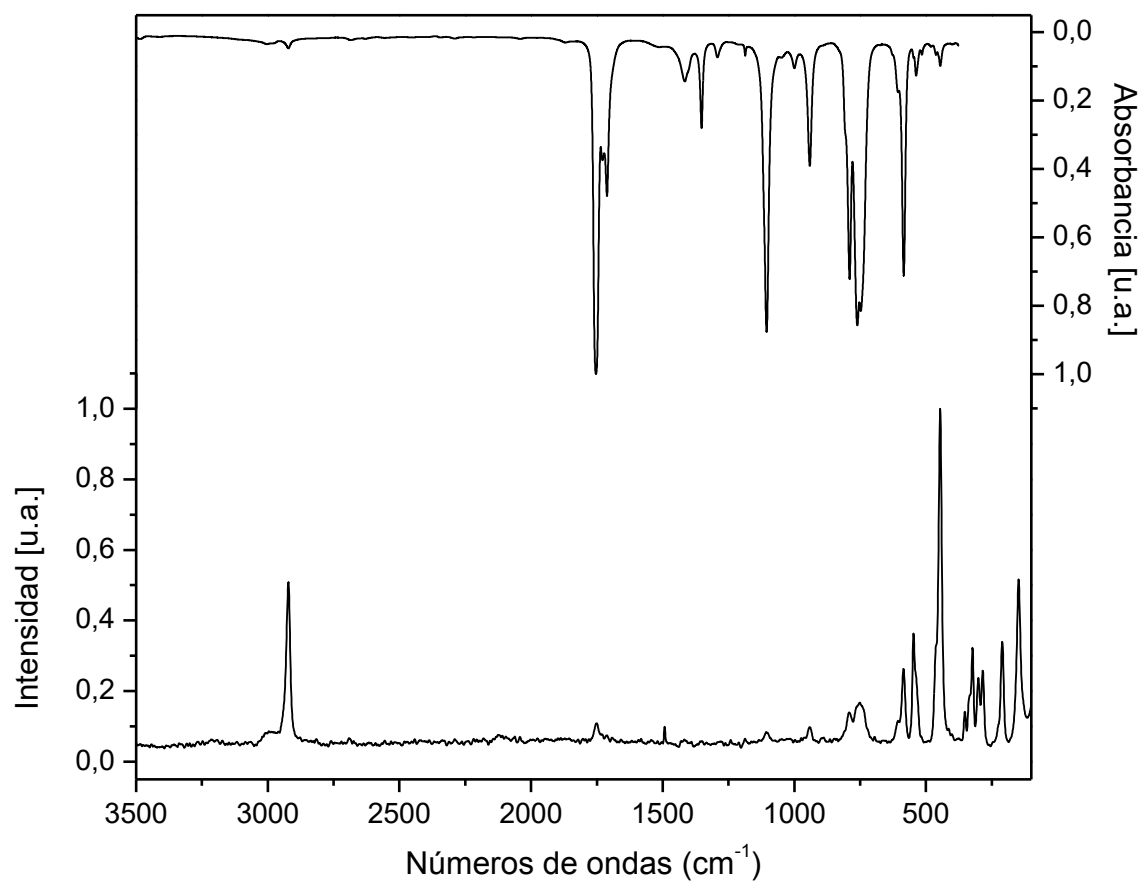
ν	B3LYP/6-311++G**		Experimental		Asignación propuesta
	Gauche-syn	Gauche-anti	FTIR ^{liq}	Raman ^{liq}	
ν_1	3027,6 (<1)	3027,8 (6)	2982,7 (w)	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
ν_2	2990,2 (<1)	2990,2 (8,7)	2967,6 (s)	2970,8 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
ν_3	2988,5 (<1)	2988,5 (10)	2928,4 4 (s)	2929,4 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
ν_4	2965,6 (<1)	2965,6 (3,2)	2870,9 (w)	2898,7 (w)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
ν_5	2926,2 (<1)	2926,3 (14,2)	2824,6	-	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
ν_6	1449,3 (<1)	1449,3 (2,8)	1453,6	-	$\delta(\text{CH}_2) + \tau(\text{HCCS})$
ν_7	1439,7 (<1)	1439,7 (6,8)	1447,7	-	$\delta(\text{CH}_3) + \tau(\text{HCCS})$
ν_8	1433,9 (<1)	1434,1 (3,6)	1402,7	-	$\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)$
ν_9	1365,8 (<1)	1365,9 (2,9)	1375,6	-	$\delta_{\text{scissoring}}(\text{CH}_2)$
ν_{10}	1253,3 (<1)	1253,2 (14,3)	1270,4	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
ν_{11}	1221,5 (<1)	1221,6 (<1)	1251,2	-	$\delta_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)$
ν_{12}	1029,8 (1,8)	1029,8 (5)	1187,1	-	$\delta(\text{CH}_3) + \delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_2)$
ν_{13}	1015,5 (4,4)	1015,6 (<1)	1049,0	-	$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_3)$
ν_{14}	949,4 (1,3)	949,4 (4,3)	967,5	-	$\delta(\text{CH}_3) + \delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_2)$
ν_{15}	765,2 (<1)	765,3 (3,6)	829,4 (w)	-	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCSS})$
ν_{16}	716,6 (100)	716,7 (71,2)	785,6 (vs)	-	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \nu(\text{CS})$
ν_{17}	691,8 (70,4)	691,7 (70,4)	754,6 (vs)	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \nu(\text{CS})$
ν_{18}	679,5 (71,1)	679,6 (100)	743,0 (vs)	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_3)$
ν_{19}	626,6 (3,6)	626,6 (<1)	575,4 (w)	-	$\nu(\text{S-Et})$
ν_{20}	481,9 (4,3)	481,9 (1,4)	526,5 (w)	527,1 (m)	$\nu(\text{S-S})$
ν_{21}	412,4 (<1)	412,4 (4,3)	441,3 (w)	442,3 (vs)	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \nu(\text{S-CCl}_3)$
ν_{22}	336,4 (5)	336,4 (1,8)	-	337,1 (m)	$\nu(\text{C-Cl}) + \delta(\text{CCS}) + \delta(\text{CSS})$
ν_{23}	308,6 (<1)	308,6 (<1)	-	324,3 (m)	$\delta_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \delta(\text{SCC})$
ν_{24}	290,2 (14,3)	290,2 (<1)	-	302,8 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \delta_{\text{OUT}}(\text{CISCIC})$
ν_{25}	269,3 (2,8)	269,3 (<1)	-	285,2 (w)	$\delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \delta_{\text{OUT}}(\text{CISCIC})$
ν_{26}	228,5 (3,6)	228,5 (<1)	-	209,9 (w)	$\tau(\text{HCCS})$
ν_{27}	216,3 (6,8)	216,4 (<1)	-	-	$\delta(\text{CICCl}) + \delta(\text{CSS})$
ν_{28}	193,3 (2,8)	193,4 (<1)	-	-	$\delta(\text{CICCl}) + \delta(\text{CSS})$
ν_{29}	148,2 (14,2)	148,1 (<1)	-	-	$\delta(\text{CICCl}) + \delta(\text{CSS}) + \delta(\text{CCS})$
ν_{30}	122,6 (3,1)	122,7 (<1)	-	-	$\delta(\text{CSS}) + \delta_{\text{OUT}}(\text{CISCIC})$
ν_{31}	94,3 (10,2)	91,2 (<1)	-	-	$\tau(\text{CSSC})$
ν_{32}	51,3 (8,5)	52,4 (<1)	-	-	$\tau(\text{CCSS}) + \tau(\text{CICSS})$
ν_{33}	36,5 (6,1)	35,4 (<1)	-	-	$\tau(\text{CICSS})$

A5 6.2 Espectro FTIR calculado para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.

A5 6.2.1 Frecuencias calculadas (B3LYP/6-311++G) para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSCH}_2\text{CF}_3$.**

ν	B3LYP/6-311++G**	Asignación propuesta
<i>gauche-syn</i>		
ν_1	3044,8 (<1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
ν_2	2977,0 (<1)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
ν_3	1394,6 (3,9)	$\delta_{\text{scissoring}}(\text{CH}_2)$
ν_4	1275,4 (26,9)	$\delta_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)$
ν_5	1235,6 (34,6)	$\delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_2)$
ν_6	1207,3 (70,1)	$\delta_{\text{wagging}}(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-CF}_3)$
ν_7	1074,4 (100)	$\delta_{\text{wagging}}(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CF})$
ν_8	1043,8 (53,6)	$\delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CF})$
ν_9	844,2 (1,8)	$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)$
ν_{10}	805,5 (3,7)	$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$
ν_{11}	722,9 (39,5)	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{S-CH}_2\text{CF}_3)$
ν_{12}	712,7 (6,1)	$\nu_{\text{as}}(\text{S-CCl}_3)$
ν_{13}	696,1 (32,1)	$\nu_{\text{as}}(\text{S-CCl}_3) + \delta(\text{ClCCl}) + \delta_{\text{out}}(\text{ClSClC})$
ν_{14}	683,4 (50,0)	$\nu(\text{S-CCl}_3) + \delta(\text{Cl-C-Cl})$
ν_{15}	607,3 (8,6)	$\nu(\text{CF}) + \nu(\text{C-C}) + \delta_{\text{s}}(\text{FCF})$
ν_{16}	507,4 (<1)	$\delta_{\text{as}}(\text{FCF}) + \delta_{\text{out}}(\text{FCFC})$
ν_{17}	503,5 (1,2)	$\delta_{\text{as}}(\text{FCF})$
ν_{18}	466,5 (<1)	$\nu(\text{S-S})$
ν_{19}	414,1 (2,1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \nu(\text{C-S})$
ν_{20}	356,1 (1,5)	$\delta(\text{FCF}) + \delta_{\text{out}}(\text{FCFC})$
ν_{21}	338,3 (<1)	$\nu(\text{CCl}) + \nu(\text{C-S}) + \delta(\text{FCF}) + \delta_{\text{out}}(\text{FCFC})$
ν_{22}	321,2 (<1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \delta(\text{CF}_3) + \tau(\text{CSSC}) + \delta_{\text{out}}(\text{FCFC})$
ν_{23}	294,5 (<1)	$\delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \delta_{\text{out}}(\text{ClSClC})$
ν_{24}	277,5 (<1)	$\nu(\text{C-S}) + \delta_{\text{as}}(\text{CCl}_3) + \delta_{\text{out}}(\text{ClSClC})$
ν_{25}	236,9 (<1)	$\delta(\text{ClCCl}) + \delta(\text{CSS})$
ν_{26}	209,5 (<1)	$\delta(\text{ClCCl})$
ν_{27}	186,4 (<1)	$\delta(\text{CSS}) + \tau(\text{FCFC}) + \tau(\text{CSSC})$
ν_{28}	156,9 (<1)	$\delta(\text{ClCCl}) + \delta(\text{CSS})$
ν_{29}	101,7 (<1)	$\delta(\text{CSS}) + \delta_{\text{out}}(\text{ClSClC})$
ν_{30}	75,6 (<1)	$\delta(\text{CSS}) + \tau(\text{FCCS}) + \tau(\text{ClCSS}) + \tau(\text{CSSC})$
ν_{31}	48,2 (<1)	$\tau(\text{FCCS}) + \tau(\text{ClCSS}) + \tau(\text{CSSC})$
ν_{32}	32,6 (<1)	$\tau(\text{CCSS}) + \tau(\text{ClCSS}) + \tau(\text{CSSC})$
ν_{33}	28,0 (<1)	$\tau(\text{CCSS}) + \tau(\text{ClCSS}) + \tau(\text{CSSC})$

A5 6.3 Espectros FTIR (inferior) y Raman (superior) para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSCOCH}_3$.

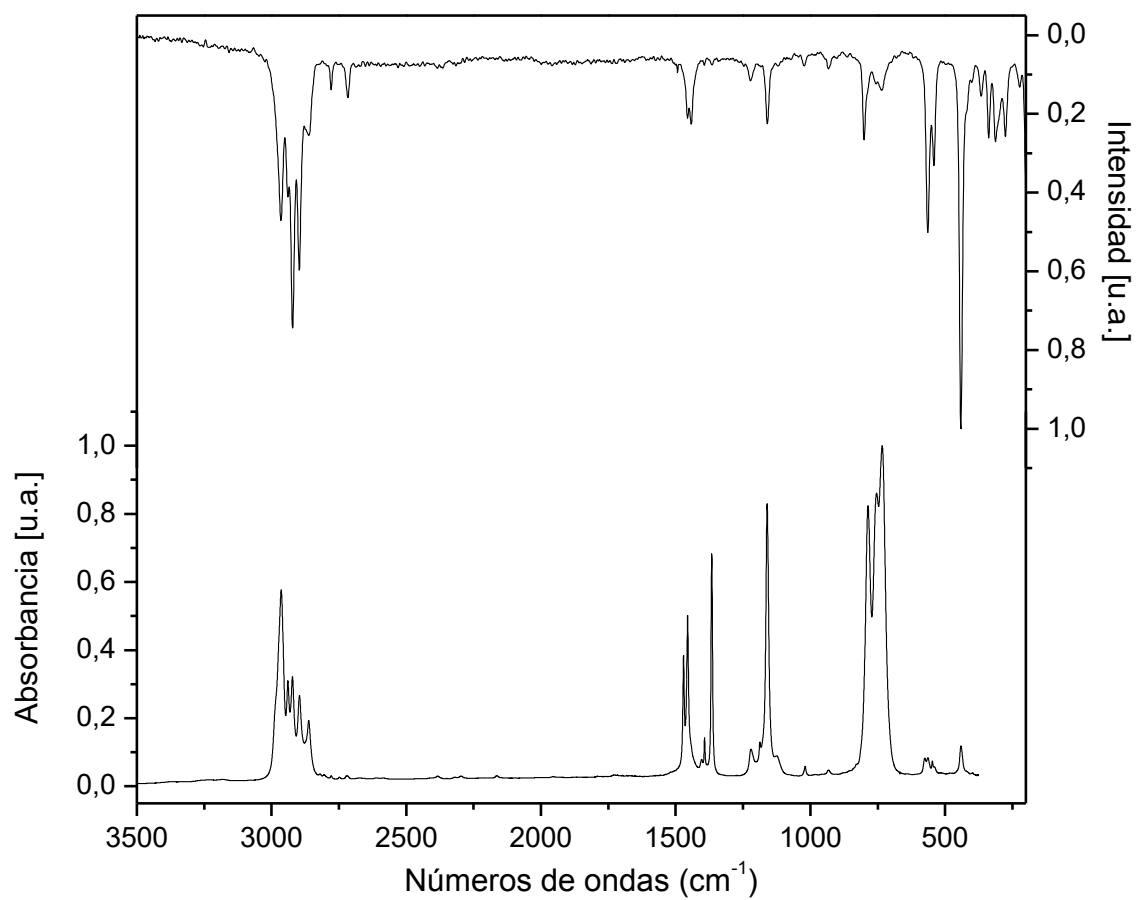


A5 6.3.1 Frecuencias experimentales y calculadas (B3LYP/6-311++G) para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSCOCH}_3$.**

v	B3LYP/6-311++G**		Experimental		Asignación propuesta/Simetría
	gauche-syn	gauche-anti	FTIR ^{liq}	Raman ^{liq}	
V ₁	3025,1 (1,4)	3036,7 (<1)	-	-	v _{as} (CH ₃)
V ₂	2999,0 (1)	3013,3 (<1)	2921,6 (w)	2921,7 (s)	v _{as} (CH ₃)
V ₃	2934,9 (<1)	2946,1 (<1)	-	-	v _s (CH ₃)
V ₄	1757,1 (100)	1742,1 (100)	1753,4 (s)* 1728,6 (m)* 1711,7 (m)*	1751,9 (w)	v (C=O)
V ₅	1423,2 (5,2)	1419,0 (3,8)	1416,1 (sh)	-	δ _{scissoring} (CH ₃) + τ (HCCS)
V ₆	1411,3 (5,1)	1410,5 (3,7)	1399,7 (w)	-	δ _{scissoring} (CH ₃) + τ (HCCS)
V ₇	1337,9 (7,8)	1340,7 (6,5)	1352,4 (m)	-	δ _s (CH ₃)
V ₈	1070,9 (67,6)	1090,7 (46,4)	1105,1 (s)	1105,8 (w)	v (CC) + ρ _s (CH ₃) + δ (OCC) + τ (HCCS)
V ₉	984,3 (1,8)	992,8 (<1)	999,9 (w)	-	ρ _{as} (CH ₃) + τ (HCCS) + δ _{out} (OCSC)
V ₁₀	914,9 (30,3)	912,0 (15,2)	941,3 (s)	940,8 (vw)	v (CC) + τ (HCCS)
V ₁₁	723,6 (38,7)	720,6 (31,7)	790,3 (vs)	-	v _s (CCl ₃) + δ _{out} (CISCIC)
V ₁₂	693,8 (42,8)	694,9 (30,5)	763,6 (vs)	-	v _{as} (CCl ₃) + v (CS)
V ₁₃	686,1 (58,3)	686,0 (38,8)	748,0 (vs)	-	v _{as} (CCl ₃) + δ _{out} (CISCIC)
V ₁₄	560,1 (37,7)	586,7 (19,7)	584,5 (vs)	583,7 (m)	δ (OCC) + v (CC) + v (S-C(O))
V ₁₅	512,4 (<1)	497,1 (1,1)	537,5 (w)	546,3	v (S-S) + τ (HCCS) + δ _{out} (S-C(O)-C)
V ₁₆	500,5 (1)	472,9 (2,0)	515,5 (w)	532,5 (w)	v (S-S) + δ (OCC)
V ₁₇	435,4 (3,4)	415,8 (1,5)	461,5 (w)	461,7 (m)	v (S-C(O))
V ₁₈	417,5 (2,2)	377,1 (<1)	445,7 (w)	445,2 (s)	v (S-CCl ₃) + v _s (CCl ₃) + δ (CCS)
V ₁₉	333,6 (1,8)	351,3 (1,1)	-	352,1 (w)	δ _s (CCl ₃) + δ (CSS) + δ (SSC)
V ₂₀	306,1 (<1)	315,6 (<1)	-	323,4 (m)	v (C-Cl) + δ _s (CCl ₃) + δ _{out} (CISCIC)
V ₂₁	286,1 (<1)	292,5 (<1)	-	300,3 (m)	δ _{out} (CISCIC) + δ _{as} (CCl ₃)
V ₂₂	267,4 (<1)	273,5 (<1)	-	282,6 (m)	δ _{as} (CCl ₃) + δ (CSS)
V ₂₃	212,3 (<1)	220,0 (<1)	-	209,4 (m)	δ _{rocking} (CCl ₃) + δ (SSC)
V ₂₄	194,9 (1,1)	197,6 (<1)	-	-	δ (CCl ₃) + δ (CSS) + δ (SSC) + τ (CCSS)
V ₂₅	132,3 (<1)	140,3 (1)	-	147,7 (m)	δ (CSS) + δ (SSC) + τ (OCSC)
V ₂₆	130,7 (<1)	131,0 (<1)	-	-	δ (CSS) + δ (SSC) + δ _{out} (CISCIC)
V ₂₇	66,0 (<1)	122,4 (<1)	-	-	δ (SSC) + τ (HCCS) + τ (CCSS)
V ₂₈	63,6 (<1)	79,3 (<1)	-	-	τ (CCSS) + τ (CCSS)
V ₂₉	47,6 (<1)	51,7 (<1)	-	-	τ (HCCS) + τ (CCSS) + τ (CCSS)
V ₃₀	35,2 (<1)	36,7 (<1)	-	-	τ (CICSS)

*Evidencia conformacional.

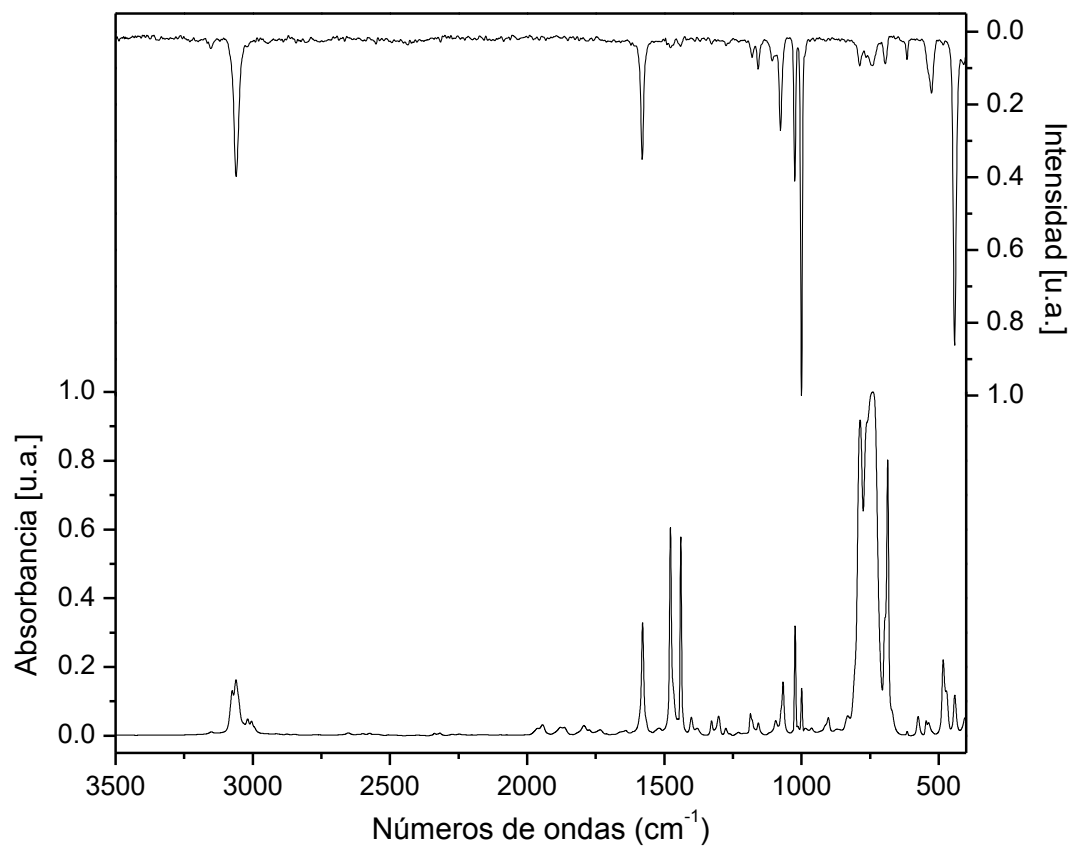
A5 6.4 Espectros FTIR (inferior) y Raman (superior) para la molécula $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$.



A5 6.4.1 *Tabla de asignación de modos de las frecuencias teóricas y experimentales para la molécula de $\text{CCl}_3\text{SSC}(\text{CH}_3)_3$.*

ν	B3LYP/6-311++G**	Experimental		Asignación Propuesta
		FTIR^{liq}	Raman^{liq}	
V ₁	3012,2 (10,1)	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
V ₂	2999,5 (12,8)	2984,7 (sh)	-	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
V ₃	2993,4 (8,9)	2964,2 (s)	2965,6 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
V ₄	2984,8 (29,6)	2939,5 (m)	2939,4 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
V ₅	2980,3 (3,0)	2922,5 (m)	2922,1 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
V ₆	2976,3 (5,5)	2896,5 (m)	2897,9 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
V ₇	2923,3 (30,9)	2862,2 (m)	2859,8 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
V ₈	2917,4 (11,4)	-	2780,6 (vw)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
V ₉	2914,8 (10,8)	-	2719,1 (vw)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
V ₁₀	1464,6 (10,5)	1470,9 (m)	1493,3 (w)	$\delta_{\text{scisoring}}(\text{CH}_2)$
V ₁₁	1449,3 (5,8)	1455,8 (m)	1455,4 (w)	$\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)$
V ₁₂	1447,4 (8,7)	-	1442,3 (w)	$\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)$
V ₁₃	1435,7 (<1)	-	-	$\delta_{\text{scisoring}}(\text{CH}_2)$
V ₁₄	1434,7 (1,4)	-	-	$\delta_{\text{scisoring}}(\text{CH}_2)$
V ₁₅	1421,7 (<1)	1403,7 (w)	1404,9 (w)	$\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)$
V ₁₆	1381,4 (1,7)	1392,8 (w)	1392,5 (m)	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
V ₁₇	1355,4 (9,3)	1366,3 (s)	1365,8 (vs)	$\rho(\text{CH}_3)$
V ₁₈	1351,1 (9,9)	-	-	$\rho(\text{CH}_3)$
V ₁₉	1202,8 (1,9)	1220,6 (w)	1222,8 (w)	$\delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_3)$
V ₂₀	1197,6 (2,6)	1187,2 (w)	1187,7 (m)	$\delta_{\text{twisting}}(\text{CH}_3)$
V ₂₁	1141,4 (59,0)	1160,4 (s)	1160,7 (s)	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₂	1008,6 (<1)	1125,4 (w)	1122,9 (w)	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₃	1001,3 (1,3)	1019,6 (w)	1020,7 (w)	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₄	937,2 (<1)	933,2 (vw)	932,1 (w)	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₅	907,0 (<1)	-	-	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₆	905,4 (<1)	-	-	$\delta(\text{CH}_3)$
V ₂₇	767,5 (<1)	-	800,3 (m)	$\nu(\text{C}-(\text{CH}_3))$
V ₂₈	714,7 (85,3)	785,9 (vs)	-	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3)$
V ₂₉	685,5 (100,0)	754,2 (vs)	758,4 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_3)$
V ₃₀	683,0 (95,0)	733,5 (vs)	735,7 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{CCl}_3)$
V ₃₁	527,2 (3,0)	575,2 (vw)	563,5 (s)	$\nu(\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
V ₃₂	480,1 (1,2)	547,1 (vw)	540,9 (m)	$\nu(\text{S}-\text{S})$
V ₃₃	414,8 (4,7)	441,1(w)	440,7 (vs)	$\nu_{\text{s}}(\text{CCl}_3) + \nu(\text{S}-\text{CCl}_3)$
V ₃₄	400,6 (<1)	-	418,1 (sh)	$\rho_{\text{r}} \text{C}(\text{CH}_3)_3$

V ₃₅	384,4 (<1)	-	399,7 (w)	ρr C(CH ₃) ₃
V ₃₆	351,9 (<1)	-	365,5 (w)	δ (CCC)
V ₃₇	322,8 (2,0)	-	337,1 (m)	δs (CCl ₃)
V ₃₈	301,4 (1,1)	-	313,7 (m)	δas (CCl ₃)
V ₃₉	293,7 (<1)	-	297,8 (sh)	ρr (CH ₃)
V ₄₀	288,2 (<1)	-	276,1 (m)	δas (CCl ₃)
V ₄₁	284,1 (<1)	-	-	ρr (CH ₃)
V ₄₂	267,4 (<1)	-	-	ρr (CH ₃)
V ₄₃	263,7 (<1)	-	-	δ (ClCCl)
V ₄₄	222,1 (<1)	-	223,5 (w)	ρr (CH ₃)
V ₄₅	212,7 (<1)	-	200,9 (m)	δoop (S-S-C)
V ₄₆	189,1 (<1)	-	147,5 (m)	δ (SCCl)
V ₄₇	127,6 (<1)	-	121,6 (m)	τ (CCSS)
V ₄₈	107,0 (<1)	-	98,2 (w)	τ (CSSC) + τ (SSCCl)
V ₄₉	81,5 (<1)	-	-	τ (CSSC)
V ₅₀	40,3 (<1)	-	-	τ (SSCC)
V ₅₁	25,2 (<1)	-	-	τ (SSCC) + τ (ClCSS)

A5 6.5 Espectros FTIR (inferior) y Raman (superior) para la molécula CCl3SSCOC6H5.

A5 6.5.1 *Tabla de asignación de modos de las frecuencias teóricas (B3LYP/6-311++G**) experimentales para la molécula de CCl₃SSC(CH₃)₃.*

v	B3LYP/6-311++G**	Experimental		Asignación propuesta
		FTIR ^{liq}	Raman ^{liq}	
v ₁	3085,6 (4,4)	3151,3 (w)	3151,2 (vw)	v _s (CH)
v ₂	3081,4 (6,5)	3075,1 (m)	-	v _{as} (CH)
v ₃	3074,5 (7,3)	-	-	v _{as} (CH)
v ₄	3064,9 (4,0)	3061,3 (m)	3060,8 (s)	v _{as} (CH)
v ₅	3056,3 (<1)	3018,8 (w)	3019,3 (vw)	v _{as} (CH)
v ₆	1563,3 (<1)	1578,3 (m)	1580,5 (s)	v _{ring} (CC)
v ₇	1558,7 (<1)	1519,5 (w)	-	δ (HCC)
v ₈	1452,4 (6,0)	1476,5 (s)	-	δ (HCC)
v ₉	1418,9 (6,3)	1438,9 (s)	-	v _{ring} (CC) + δ (HCC)
v ₁₀	1297,5 (2,4)	1302,1 (w)	-	v _{ring} (CC)
v ₁₁	1269,9 (<1)	1275,5 (w)	1274,4 (vw)	δ (HCC) + δ (CCC)
v ₁₂	1142,5 (<1)	1157,4 (w)	1158,4 (m)	δ (HCC)
v ₁₃	1059,9 (3,4)	1067,5 (m)	1076,6 (m)	v _{ring} (CC) + δ (HCC)
v ₁₄	1053,9 (1,4)	1023,4 (s)	1023,3 (s)	v _{ring} (CC) + δ (HCC)
v ₁₅	1004,7 (3,3)	999,4 (m)	999,8 (vs)	v (SC) + v _{ring} (CC) + δ (HCC) + δ (CCC)
v ₁₆	985,4 (1,4)	986,8 (w)	-	v _{ring} (CC) + δ (CCC)
v ₁₇	980,7 (2,2)	-	-	v _{ring} (CC) + δ (CCC)
v ₁₈	969,5 (<1)	963,4 (w)	-	τ (HCCC) + τ (CCCC)
v ₁₉	951,5 (<1)	902,2 (w)	-	τ (HCCC)
v ₂₀	897,5 (<1)	870,6 (w)	-	τ (HCCC)
v ₂₁	818,7 (<1)	-	-	τ (HCCC)
v ₂₂	730,5 (33,0)	831,1 (w)	-	τ (HCCC) + τ (CCCC)
v ₂₃	716,2 (73,0)	786,5 (vs)	787,2 (vw)	v _s (CCl ₃) + v (S-CCl ₃) + δ (ClCCl)
v ₂₄	688,9 (79,7)	762,2 (vs)	765,9 (vw)	v _{as} (CCl ₃) + v (S-CCl ₃) + δ (ClCCl)
v ₂₅	684,0 (100)	741,3 (vs)	742,5 (vw)	v _{as} (CCl ₃)
v ₂₆	682,8 (13,9)	685,8 (s)	694,6 (w)	v (S-C6H5)
v ₂₇	673,6 (14,3)	669,3 (w)	-	τ (CCCC)
v ₂₈	607,1 (<1)	614,9 (w)	615,8 (w)	δ (CCC)
v ₂₉	483,1 (7,2)	-	-	δ (CCC)
v ₃₀	451,0 (2,7)	483,9 (m)	481,8 (w)	v (S-S)
v ₃₁	414,0 (3,7)	440,9 (m)	440,3 (vs)	v _s (CCl ₃) + v (S-CCl ₃) + v (S-S)
v ₃₂	397,7 (0,1)	400,5 (m)	409,7 (w)	τ (CCCC)
v ₃₃	386,2 (5,1)	-	-	v (S-C ₅ H ₆)
v ₃₄	320,8 (2,1)	-	338,8 (m)	δ _s (CCl ₃) + v (CCl) + δ _{OUT} (CSClC)

V ₃₅	301,2 (<1)		-	315,4 (m)	$v(CCI) + \delta(SCC) + \delta OUT(CSCIC)$
V ₃₆	279,6 (1,1)		-	278,2 (m)	$\delta as(CCI3) + \delta(SCC) + \delta(CICCI)$
V ₃₇	270,8 (<1)		-	215,4 (m)	$\delta as(CCI3) + \delta(SCC)$
V ₃₈	242,2 (<1)		-	-	$\tau(CCCC) + \delta(SSC) + \delta(CICCI)$
V ₃₉	205,9 (<1)		-	189,9 (m)	$\rho s(CCI3) + \delta OUT(CISCIC)$
V ₄₀	174,0 (<1)		-	126,4 (s)	$\delta(CICCI) + \tau(CCCC)$
V ₄₁	109,6 (<1)		-	113,3 (m)	$\delta out(CISCIC) + \delta(CSS)$
V ₄₂	92,9 (<1)		-	-	$\delta(SSC) + \tau(CICSS) + \delta out(SSCC)$
V ₄₃	43,8 (<1)		-	-	$\delta(SSC) + \tau(CICSS) + \tau(CSSC) + \tau(SSCC)$
V ₄₄	26,2 (<1)		-	-	$\tau(CICSS) + \tau(CSSC) + \tau(SSCC)$
V ₄₅	14,5 (<1)		-	-	$\tau(CSSC) + \tau(SSCC)$

Apéndice VI

Disulfuros de alquilo y metoxycarbonilo

CH₃OC(O)SSR (R= CH₂CH₃, CH₂CF₃)

Tabla A6 1. Asignación propuesta para la molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CF}_3$. ^aIntensidades teóricas calculadas relativa a la máxima señal [B3LYP/6-311++G**]. ^bEntre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. ^dModos δ , ν , τ y δ_{oop} “bending”, “stretching”, “torsion angle” y la deformación “out-of-plane”.

Modo	B3LYP/6-311++G** ^a				Experimental ^b			Asignación Propuesta/ Simetría
	Sp-sc	Sp-ap	Ap-sc	sp-ac	FTIR ^{gas}	FTIR ^{liq}	Raman ^{liq}	
						3472w		2x[v6]/A'
v1	3065,4	3062 (1,5)	3042,2	3065 (1,5)		3045sh		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v2	3043,1	3040 (<1)	3013,8	3042 (<1)		3005w		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v3	3032,5	3029 (2,5)	3013,5	3033 (2,3)	2966w	2959s	2958vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v4	2980,3	2977 (<1)	2955,3	2976 (<1)		2891vw		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v5	2956,1	2953 (5)	2937,0	2957 (5,1)		2841w		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v6	1733,8	1732 (42)	1673,0	1757(42,2)	1756m	1739vs/1715	1734w	$\nu(\text{C=O})/\text{A}'$
						1476W		
v7	1444,7	1444 (2,3)	1448,1	1446 (2,3)		1453w		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v8	1435,0	1434 (1,9)	1436,2	1435 (1,9)	1435w	1433vs		$\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
						1373w		
						1342w		
v9	1416,7	1415 (2)	1420,6	1419 (2)		1408vs		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)(79)/\text{A}'$
v10	1397,3	1396 (2)	1400,3	1394 (2,8)		1395w		$\delta_{\text{scissoring}}(\text{CH}_2)(60)/\text{A}'$
v11	1278,4	1277 (2,3)	1277,5	1281 (9,4)	1309s	1310vs		$\delta_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v12	1235,8	1235 (19)	1234,6	1247(20,6)	1274s	1266vs		$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3) + \rho_{\text{twisting}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v13	1209,7	1208 (27)	1203,6	1214(29,4)	1251s	1242vs		$\rho_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v14	1168,1	1167 (23,6)	1170,7	1169(14,3)	1193m	1194vs		$\rho_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v15	1128 (100)	1126 (10,4)	1135,6	1129 (<1)	1155/1139vs	1152/1139vs		$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3) + \nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})/\text{A}'^{**}$
v16	1127,5	1127 (100)	1130,8	1120 (100)				$\delta(\text{C-O-C})/\text{A}'$
v17	1068,5	1068 (57)	1059,5	1065(58,2)	1086m	1078vs		$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3) + \rho_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v18	1043,4	1042 (36)	1039,3	1054(36,5)	1002w	974vw		$\delta(\text{CF}_3) + \rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v19	925,4	924 (<1)	936,9	925 (<1)		941w	938m	$\nu(\text{O-CH}_3)/\text{A}'$
v20	847,1	847 (<1)	848,9	847 (<1)	868vw	866w		$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v21	805,5	805 (2,2)	797,3	808 (1,3)	841w	839s	839m	$\nu(\text{C-CF}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)/\text{A}'$

v22	792,9	793(5,8)	793,5	792 (6,9)	811m	812s	812m	$\tau(\text{HCOC})/A'$
v23	717,5	717 (<1)	712,6	718 (<1)		753w	752m	$\nu(\text{S-CH}_2)/A'$
v24	654,7	654 (<1)	659,6	652 (2)		671s		$\delta_{\text{oop}}(\text{O-C(O)-S})/A'$
v25	608,2	608 (4)	605,0	609 (2,6)	638m	638vs		$\delta_s(\text{CF}_3)/A'$
v26	508,6	508 (<1)	507,4	510 (<1)		541w	541s	$\rho_{\text{rocking}}(\text{CF}_3) + \rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)/A'^{**}$
v27	504,8	505 (<1)	502,4	503 (<1)		533w		$\rho(\text{CF}_3)/A'$
v28	489,3	490 (<1)	487,6	490 (<1)		525w	528s	$\nu(\text{S-S}) + \rho(\text{CF}_3)/A'$
v29	457,4	458 (<1)	423,4	456 (<1)		488vw	488s	$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2) + \nu(\text{C(O)-S})/A'$
v30	356,8	357 (<1)	364,8	355 (<1)		455vw	456w	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{CF}_3)/A'$
v31	345,2	345 (1,9)	359,5	342 (2,3)		373w	372w	$\tau(\text{COCS})/A'$
v32	337,5	338 (<1)	338,5	337 (<1)		357w	356m	$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2) + \delta_s(\text{CF}_3)/A'$
v33	266,9	268 (2,28)	274,8	262 (2)		225vw		$\tau(\text{COCS}) + \tau(\text{CSSC})/A'$
v34	208,9	209 (<1)	212,3	202 (<1)		197vw		$\tau(\text{FCCS}) + \tau(\text{SCOC})/A'$
v35	180,8	182 (<1)	188,5	182 (<1)		185vw		$\tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{COCS})/A'$
v36	147,0	147 (<1)	182,3	147 (<1)		132w		$\tau(\text{OCSS}) + \tau(\text{FCCS}) + \tau(\text{COCS})/A'$
v37	119,9	121 (<1)	154,6	125 (<1)		115w		$\tau(\text{OCSS}) + \tau(\text{FCCS}) + \delta(\text{CSS})/A'$
v38	109,3	109 (<1)	112,7	111 (<1)		91vw		$\tau(\text{FCCS}) + \tau(\text{COCS}) + \tau(\text{CSSC})/A'$
v39	80,3	80 (<1)	100,5	87 (<1)		79w		$\tau(\text{COCS}) + \tau(\text{CSSC})/A'$
v40	49,3	49 (<1)	68,2	59 (<1)				$\tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{COCS})/A'$
v41	40,6	41 (<1)	52,9	43 (<1)				$\delta(\text{CCS}) + \delta(\text{CSS})/A'$
v42	22,2	23 (<1)	31,5	36 (<1)				$\tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{HCOC}) + (\text{COCS})/A'$

Tabla A6 2. Asignación propuesta para la molécula de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$. *a* Intensidades teóricas calculadas relativa a la máxima señal [B3LYP/6-311++G**]. *b* Entre paréntesis se describe la intensidad de la banda: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = mediano, sh = hombro, w = débil. *d* Modos δ , ν , τ y δ_{oop} "bending", "stretching", "torsion angle" y la deformación "out-of-plane".

Modo	B3LYP/6-311++G** <i>a</i>				Experimental ^b			Asignación propuesta/Simetría
	<i>sp-sc</i>	<i>sp-ap</i>	<i>sp-ac</i>	<i>ap-sc</i>	<i>FTIR^{gas}</i>	<i>FTIR^{liq}</i>	<i>Raman^{liq}</i>	
v1	3061,5 (1,4)	3061,4 (1,5)	3061,2 (1,5)	3061,7 (1,7)		3036(sh)	2955,1 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})/\text{A}'$
v2	3028,5 (2,2)	3028,4 (2,2)	3028,4 (2,2)	3030,3 (2,8)		3008(sh)	2930,2 (s)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})/\text{A}'$
v3	3012,3 (2,6)	3020,3 (2,2)	3018,1 (2,6)	3011,4 (4)	2973 (m)	2980 (m)	2873,6 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})/\text{A}'$
v4	2992,4 (1,1)	2993,4 (1,8)	2992,0 (3,3)	2990,2 (2,7)	2954 (w)	2954 (m)	2834 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})/\text{A}'$
v5	2986,5 (2,1)	2992,1 (2,0)	2988,4 (<1)	2986,2 (1,6)		2929 (m)	2837,2 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})/\text{A}'$
v6	2954,2 (4,7)	2960,9 (1,2)	2954,1 (4,7)	2955,2 (6,1)		2873 (m)	2733,9 (w)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})/\text{A}'$
v7	2944,4 (1,1)	2954,2 (4,7)	2940,7 (1,8)	2942,2 (1,8)		2850 (w)		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v8	2927,5 (3,9)	2931,1 (<1)	2929,3 (3,6)	2927,7 (5,5)	2828 (w)	2831 (m)		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v9	1733,9 (33,4)	1733,0 (33,2)	1737,8 (33,5)	1711,8 (76,3)	1756 (s)	1733sh 1707m	1737,3 (w)	$\nu(\text{C=O})/\text{A}'^{**}$
v10	1451,8 (<1)	1452,4 (<1)	1447,4 (<1)	1452,2 (<1)			1451,3 (w)	$\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v11	1446,4 (1,9)	1446,1 (1,9)	1446,4 (1,7)	1445,9 (2)	1430 (w)	1447 (m)	1426,1 (w)	$\delta_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v12	1439,3 (1,5)	1442,7 (1,5)	1438,1 (1,8)	1439,9 (2)				$\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v13	1434,2 (1,5)	1435,0 (<1)	1434,9 (1,4)	1433,9 (2)		1430 (m)		$\delta_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v14	1419,2 (<1)	1434,6 (1,5)	1417,8 (1,3)	1417,7 (1,5)		1375 (m)		$\delta_{\text{scissoring}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v15	1417,1 (1,4)	1417,9 (1,5)	1412,0 (<1)	1416,9 (2,1)		1340 (w)		$\rho_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v16	1365,9 (1,1)	1366,9 (<1)	1371,0 (1)	1366,1 (1,4)		1295 (w)		$\rho_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v17	1260,0 (2,8)	1253,6 (2,9)	1262,9 (3,2)	1257,7 (4,8)	1256 (w)	1256 (w)	1257,3 w	$\rho_{\text{wagging}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v18	1229,2 (<1)	1222,6 (<1)	1232,9 (<1)	1228,0 (0,2)	1189 (s)	1188 (s)	1187,1 w	$\rho(\text{CH}_3) + \rho_{\text{twisting}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v19	1166 (12,2)	1166 (1,2)	1166 (10,5)	1168 (21,1)		1162(sh)		$\rho_{\text{d}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v20	1128,4 (<1)	1128,9 (1,8)	1129,2 (<1)	1132,2 (100)	1148	1136 (s)	1139,2	$\rho_{\text{twisting}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$
v21	1118,6 (100)	1120,1 (100)	1116,0 (100)	1128,4 (1,8)		1065 (m)	1054,1 (w)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})/\text{A}'$
v22	1035,7 (<1)	1031,9 (2,3)	1038,0 (<1)	1036,4 (<1)		1033 (m)		$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_3)/\text{A}'$

v23	1023,8 (1)	1015,8 (<1)	1022,0 (<1)	1020,5 (0,5)	970 (m)	976,3	$\rho(\text{CH}_3) + \rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
					943,9(m)	942,1 (m) 945,3 (s)	$\nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH}_3)/\text{A}'^{**}$
v24	945,8 (1)	952,5 (1)	948,7 (1)	945,7 (1,2)			$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)/\text{A}'$
v25	929,9 (<1)	930,4 (<1)	929,6 (<1)	939,6 (1,1)			$\tau(\text{HCOC})/\text{A}'$
v26	792,4 (4,4)	792,7 (4,6)	792,2 (4,4)	795,2 (7)	810,7 (s)	810,5 (s)	$\rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_3) + \rho_{\text{rocking}}(\text{CH}_2)/\text{A}'$
v27	747,8 (1,3)	768,9 (<1)	741,7 (1,8)	747,0 (1,8)	763,6 m)		$\delta_{\text{oop}}(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{S})/\text{A}'$
v28	654,4 (1,4)	654,1 (1,4)	653,4 (1,4)	651,9 (2)	670,6 (s)	670 (s)	$\nu(\text{S}-\text{CH}_2)/\text{A}'$
v29	606,2 (<1)	636,9 (<1)	606,5 (<1)	607,2 (<1)	641,5(w)	641 (s)	$\nu(\text{S}-\text{S})/\text{A}'$
v30	490,3 (<1)	501,1 (<1)	491,9 (<1)	481,9 (<1)		536 (s)	$\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})/\text{A}'$
v31	458,3 (<1)	461,7 (<1)	458,2 (<1)	425,2 (<1)	488,5(w)	488 (s)	$\delta(\text{SCC}) + \delta(\text{SSC}) + \delta(\text{OCS}) + \delta(\text{COC})/\text{A}'$
v32	352,5 (<1)	360,5 (1)	352,5 (<1)	363,3 (1,1)		447 (m)	$\delta(\text{OCS}) + \delta(\text{SCC}) + \delta(\text{COC})/\text{A}'$
v33	336,2 (1,3)	305,4 (1,8)	335,6 (1,4)	340,6 (<1)		374 (w)	$\delta(\text{COC}) + \delta(\text{OCO}) + \delta(\text{CSS}) + \delta(\text{SSC}) + \tau(\text{SCCH})/\text{A}'$
v34	277,0 (1,1)	241,1 (1,2)	262,8 (<1)	279,7 (2,2)		332 (w)	$\delta(\text{OCS}) + \delta(\text{COC}) + \tau(\text{SCCH}) + \tau(\text{SCCH})/\text{A}'$
v35	238,5 (<1)	226,7 (<1)	245,5 (1)	249,4 (<1)		259 (w)	$\delta(\text{SSC}) + \tau(\text{SCCH})/\text{A}'$
v36	179,5 (<1)	177,0 (<1)	183,5 (<1)	182,9 (<1)			$\delta(\text{CSS}) + \tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{COCS}) + \tau(\text{CSSC})/\text{A}'$
v37	155,3 (<1)	154,4 (<1)	145,1 (<1)	157,7 (<1)		155 (w)	$\delta(\text{SSC}) + \delta(\text{CSS}) + \tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{COCS})/\text{A}'$
v38	132,0 (<1)	134,4 (<1)	141,7 (<1)	130,0 (<1)			$\tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{HCOC}) + \tau(\text{COCS})/\text{A}'$
v39	108,5 (<1)	106,1 (<1)	111,5 (<1)	111,6 (<1)			$\delta(\text{CSS}) + \tau(\text{SCCH}) + \tau(\text{OCSS}) + \tau(\text{SSCC})/\text{A}'$
v40	83,4 (<1)	68,0 (<1)	75,6 (<1)	85,2 (<1)			$\tau(\text{OCSS}) + \tau(\text{CSSC})/\text{A}'$
v41	57,2 (<1)	54,8 (<1)	63,2 (<1)	58,1 (<1)			$\tau(\text{CSSC}) + \tau(\text{SSCC})/\text{A}'$
v42	43,4 (<1)	41,9 (<1)	49,5 (<1)	33,7 (<1)			

Las frecuencias calculadas fueron corregidas por el factor 0,967. ^b Valores en cm^{-1} . Modos δ , ν , τ y δ_{oop} "bending", "stretching", "torsion angle" y la deformación "out-of-plane". ** Modos normales de vibración pertenecientes a las siguientes conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCH}_2\text{CH}_3$.

Tabla A6 3. Energías de ionización (eV) calculadas (OVGF/6-31++G**) para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCH}_2\text{CH}_3$ (geometría optimizada nivel B3LYP/6-311++G**) la asignación a los respectivos orbitales moleculares.

El (eV) sp-sc	El (eV) sp-ap	IPexp (eV)	MO/Main carácter (NBO)
8,87 (0,91)	8,86 (0,90)	9,07	40/ $\text{lp}\pi\text{S(Et)}$
9,38 (0,90)	9,36 (0,91)	9,66	39/ $\text{lp}\pi\text{S(C=O)}$
10,80 (0,89)	10,79 (0,89)	10,73	38/ $\text{lp}\sigma\text{ O(C=O)}$
11,36 (0,89)	11,43 (0,89)	11,30	37/ $\text{lp}\pi\text{O (CH}_3\text{O-)}$
11,65 (0,89)	11,64 (0,89)	11,63	36 / $\pi\text{C=O}$
12,31 (0,90)	12,36 (0,89)	12,22	35-33/ $\sigma'\text{sCH}_3\text{ (Et)}$
13,24 (0,90)	13,13 (0,91)	13,05	
13,28 (0,90)	13,34 (0,91)	13,33	
13,61 (0,90)	13,65 (0,89)	13,85	32,31/ $\sigma'\text{ CH}_2\text{ (Et)}$
14,48 (0,89)	14,51 (0,89)		
14,73 (0,82)	14,55 (0,89)		30-28/ $\sigma'\text{s CH}_3\text{ (CH}_3\text{O-)}$
14,97 (0,89)	15,10 (0,89)		
15,89 (0,89)	15,95 (0,89)		
16,74 (0,87)	16,80 (0,88)		27/ $\sigma\text{(S-S)}$
16,80 (0,88)	16,83 (0,88)		26/ $\text{lp}\sigma\text{O (CH}_3\text{O-)}$
16,95 (0,88)	16,94 (0,88)		25/ $\sigma\text{C-S(Et)}$

Tabla A6 4. Energías de ionización (eV) calculadas (OVGF/6-31++G**) para el $\text{CH}_3\text{OC(O)SSCH}_2\text{CF}_3$ (geometría optimizada nivel B3LYP/6-311++G**) la asignación a los respectivos orbitales moleculares.

El (eV) sp-sc	El (eV) sp-ac	IPexp (eV)	MO/Main Carácter (NBO)
9,43 (0,904)	9,49 (0,90)	9,53	52/ $\text{lp}\pi\text{S(Et)}$
9,88 (0,902)	9,73 (0,90)	10,13	51/ $\text{lp}\pi\text{S(C=O)}$
11,19 (0,896)	11,03 (0,89)	10,85	50/ $\text{lp}\sigma\text{O (C=O)}$
12,03 (0,897)	11,89 (0,89)	11,59	49/ $\text{lp}\pi\text{O (CH}_3\text{O-)}$
12,04 (0,896)	12,00 (0,89)	12,10	48 / $\pi\text{C=O}$
13,54 (0,895)	13,55 (0,90)	13,04	47-42/ lp's F
13,73 (0,906)	13,69 (0,89)	13,62	
14,81 (0,893)	14,39 (0,90)	14,02	
14,45 (0,903)	14,68 (0,89)	14,43	
14,97 (0,898)	14,75 (0,89)	14,67	
15,43 (0,901)	15,43 (0,90)	14,91	
15,77 (0,918)	15,74 (0,91)		41-39/ $\sigma'\text{s(CH}_3\text{)}$
16,35 (0,916)	16,30 (0,91)		
16,52 (0,915)	16,52 (0,92)		
17,10 (0,884)	17,01 (0,88)		38-37/ $\sigma'\text{s(CH}_2\text{)}$
17,15 (0,887)	17,14 (0,88)		36/ $\sigma\text{ (S-S)}$
17,38 (0,886)	17,18 (0,88)		35/ $\text{lp}\sigma\text{ (O-CH}_3\text{)}$
17,44 (0,914)	17,39 (0,91)		34/ $\sigma\text{ (S-CH}_2\text{)}$

